270. BAND · HEFT 2 · 1989

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

U.I.C.
JUL 17 1989
LIBRARY

BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAGE
DER CHEMISCHEN UND DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK VON

H.-J. BITTRICH, W. EBELING, W. SCHIRMER

UNTER MITWIRKUNG VON
G. GEISELER, R. ROMPE, E. STEGER, G. VOJTA

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
GEEST & PORTIG K.-G. · LEIPZIG

Manuskripte bitten wir in Schreibmaschinenschrift (Original, kein Durchschlag) zu richten an die Redaktion der Zeitschrift für physikalische Chemie, Hausvogteiplatz 5–7, Berlin, DDR-1086
oder an die Herausgeber
Prof. Dr. Dr. H.-J. Bittrich, Sektion Chemie der Technischen Hochschule „Carl Schorlemmer", Geusaer Straße, Merseburg 6, DDR-4200
Prof. Dr. W. Ebeling, Sektion Physik der Humboldt-Universität zu Berlin, Invalidenstraße 42, Berlin, DDR-1040
Prof. Dr. W. Schirmer, Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Rudower Chaussee 5, Berlin, DDR-1199

Die Manuskripte verbleiben bis zur Auslieferung der Sonderdrucke im Verlag.

Über den Korrekturengang orientiert später ein den Korrekturabzügen beigefügtes Hinweisblatt. Von jeder Arbeit werden 25 Sonderdrucke kostenlos geliefert. Weitere Sonderdrucke stehen bei rechtzeitiger Bestellung gegen Erstattung der Kosten zur Verfügung. Nachdrucke und Übersetzungen sind nur mit Genehmigung des Verlages möglich.

Bezugsmöglichkeiten:

Bestellungen nehmen entgegen: Für die DDR der Buchhandel und der örtliche Postzeitungsvertrieb. Im Ausland kann die Zeitschrift über den internationalen Buch- und Zeitschriftenhandel bezogen werden, in den sozialistischen Ländern über den zuständigen Postzeitungsvertrieb. Buchhandlungen bestellen bei den bekannten Grossisten in ihrem Land oder bei BUCHEXPORT – Volkseigener Außenhandelsbetrieb der DDR, Leninstraße 16, Leipzig, DDR-7010. Für den Verkauf im Ausland gilt ausschließlich der Preis, der im Zeitschriftenkatalog des Außenhandelsbetriebes BUCHEXPORT genannt ist.

Rezensionsexemplare sowie geschäftliche Mitteilungen nimmt entgegen

Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Sternwartenstraße 8, Leipzig, DDR-7010

Von der Schriftleitung angenommene Arbeiten (Fortsetzung s. 4. Umschlagseite)

I. Nezbeda, K. Aim und J. Kolafa: On volume-explicit equations of state: hard-body and real fluids. Mit 2 Abb. und 2 Tab. (Eing. 8. 8. 87).
E. Müller: The electrostatic part of the surface energy of ionic crystals in the vicinity of polar faces I: Surfaces without reconstruction. Mit 4 Abb. (Eing. 4. 5. 88).
P. Canas, M. S. Lorenzo, R. Duo und R. Cheldran: Digital simulation of the impedance of electrode processes with C.E., E.C. and C.E.C. mechanisms. Mit 5 Abb. (Eing. 24. 5. 88).
A. S. El-Shahawy, M. M. Girgis und Z. H. Khalil: Spectroscopic studies on some aza cyanine dyes. Mit 2 Abb. und 14 Tab. (Eing. 26. 5. 88).
R. Hartung: Bestimmung der Reduktionshalbleitung in der metastabilen Fluoritphase $Zr_{0,86}Mg_{0,14}O_{1,86}$ durch Messung von Sauerstoffpermeabilitäten. Mit 2 Abb. (Eing. 22. 6. 88).
M. Hans, J. Imrich, F. Barnikol, H. Reinke, G. Suchar, P. Kristian und H. Dehne: Strukturanalytische Untersuchungen an Folgeprodukten aus Sulfonamiden VI [1]-Kinetische Untersuchungen zur Reaktion von N-Arylsulfonoyl-iminothiokohlensäuremethylesterchloriden mit aliphatischen Aminen. Mit 3 Abb. und 5 Tab. (Eing. 23. 3. 88, rev. Fass. 26. 6. 88).
G. Filoti, R. Manaila, H. Caldararu, M. Caldararu, N. I. Ionescu, M. Selenina und K.-H. Schnabel: Model phases for selective oxidation and ammoxidation catalysts. I. Ferric molybdate. Mit 5 Tab. (Eing. 29. 6. 88).
L. Vogel: Zur Temperaturabhängigkeit der Löslichkeiten in ausgewählten flüssigen Systemen. Mit 1 Abb. und 1 Tab. (Eing. 30. 6. 88).
I. Suryanarayana, G. P. Someswar und B. Subrahmanyam: IR spectroscopic studies of solvent interactions with hydrogen bonds of methoxy ethanol. Mit 4 Abb. und 2 Tab. (Eing. 22. 1. 88, rev. Fass. 1. 7. 88).
M. Y. El-Sheikh, A. M. Habib, F. M. Ashmawy, A. H. Gemeay und A. B. Zaki: Catalytic decomposition of hydrogen peroxide with resindimethylamine-copper (II) complex ions. Mit 3 Abb. und 2 Tab. (Eing. 1. 7. 88).

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · 270 (1989) 2 · S. 225–236

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht" und Sektion Physik der Karl-Marx-Universität Leipzig

The Fractal Dimension as a Characteristic for Catalysts

3. Mass Transfer and Fractality in Gas-Solid Reactions[1]

By **H. Spindler**[2] and **J. Kärger**[3]

With 4 Figures and 1 Table (Received 30th August 1988)

Abstract

Fractal analysis was applied to investigate the dependence of rate constants r_0 of gas-solid reactions on the particle size in combination with self-diffusion coefficients from nmr pulsed field gradient measurements. It was found that the reaction of H_2S with activated ZnO is progressively accelerated with decreasing particle diameter d of the solid. A quantitative treatment shows that the initial rate of the gas-solid reaction follows the scaling law $r_0 \sim d^{D_r-3}$. Within the concept of the fractal reaction dimension D_r the observed size dependence leads to a value of $D_r \approx 1.7$. A first, microphysical interpretation of this quantity is suggested by formally splitting the reaction dimension into its constituents due to transport inhibition and intrinsic reaction. In this way, the intrinsic reaction is found to proceed within a subspace of the fractal dimension $D_{r_i} \approx 2.4$, i.e. intermediate between the limiting cases of bulk phase ($D_r = 3$) and pure surface ($D_r = 2$) reaction.

1. Introduction

The parts 1 [1] and 2 [2] of this work deal with the fractal geometry of self-similar contours, surfaces and pore systems. It is shown that the fractal dimension D_f can serve as a characteristic value for the description of porous solids, e.g. catalysts. In only a few years the concept of fractals, elaborated by MANDELBROT [3], has turned out to provide an extremely useful means also for the treatment of surface related phenomena such as mass transfer and catalytic reaction on porous solids, which otherwise would appear to be completely irregular [4–6].

The elucidation of the contributing elementary processes in reaction kinetics has concerned the physical chemists since several decennia (for example [7–10]). In numerous investigations the finite rate of mass transfer has been found to be the limiting or the decisive step in overall reaction kinetics [11–13]. However, it was not before the introduction of the nmr pulsed field gradient technique [14, 15] that a versatile tool for the direct observation of mass transfer in adsorbate-adsorbent systems has become available [16, 17].

On the other hand is has been shown that in many cases the particle related catalytic activity, r_p, and the particle diameter, d, of the catalyst or simply of the solid

[1] Dedicated to Prof. Dr. sc. HARRY PFEIFER on the occasion of his 60th birthday.

[2] HERBERT SPINDLER, Kombinat VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht", Leuna 3, DDR-4220, German Democratic Republic.

[3] JÖRG KÄRGER, Sektion Physik der Karl-Marx-Universität Leipzig, Linnéstraße 5, DDR-7010, German Democratic Republic.

reactant follow the relation

$$r_p \sim d^{D_r} \tag{1}$$

in which D_r is defined as the reaction dimension [18]. Correspondingly, for the mass related activity or reactivity, r_0, one has

$$r_0 \sim r_p/d^3 \sim d^{D_r-3}. \tag{2}$$

The exponent D_r may be interpreted as a fractal dimension D_f. Relations (1) and (2) are considered as structure sensitive scaling laws in heterogeneous catalysis, and it is the task of a fractal analysis to determine the value of D_r for special applications [19]. The approach of fractal analysis enables one to describe quantitatively geometric features of an object if it is symmetric to transformation of scale [20]. Fractal analysis often provides surprisingly simple expressions [21]. But not always the fractal dimension D_f has a well defined geometrical meaning. Often the value of D_f depends on the measuring method. This may mean that not any measuring approach refers to the same subset of a fractal object. In such cases it is custumary the use to term "effective fractality" [6].

With such a complex situation one has to do if overall catalytic reaction is influenced by the finite rate of mass transfer of the reactants and products. Clearly, also in such cases overall reaction may be found to follow a scaling law as given by relations (1) or (2). However, the geometrical significance of the thus defined scaling exponent is masked by the influence of transport inhibition. It is the aim of the present study to consider gas-solid reactions with different influence of transport inhibition, and to discuss the possible microdynamic origin of the observed scaling exponents. As a model reaction we have considered the conversion of H_2S with ZnO. It is a process with technical relevance for the purification of natural gas and gas for chemical synthesis from sulphuric compounds [23]. The basic reaction proceeds according to the equation $ZnO + H_2S \rightarrow ZnS + H_2O$.

2. Measurement of the Conversion Rates

The conversion of H_2S has been observed on the catalyst for gas purification Leuna-Kontakt 4015, which mainly consists of activated ZnO. The catalyst has been used in fractions of different particle diameters ranging from 200 μm to 4 mm. The material has been introduced into a glass reactor of 25 mm diameter. Prior to the experiments, the catalyst was treated in a stream of pure nitrogen at 400 °C over a period of 1 h. For the conversion studies, a H_2S–H_2 mixture with a content of 10 vol-% H_2S has been directed over the thus activated catalyst at the same temperature of 400°C. The concentrations of H_2S at the input and the output of the reactor, $c_0(t)$ and $c(t)$, respectively, have been measured by a thermal conductivity cell. For comparison, we have investigated in the identical way the H_2S conversion with the hydrofining catalyst Leuna-Kontakt 8197 containing Ni- and Mo-oxide on a γ-Al_2O_3 support.

The analysis of the experimental data has been based on a first-order-reaction-type equation for the overall reaction [22]. For a differentially small quantity of the catalyst we get the equation

$$\frac{d\alpha}{dt} = kc(1 - \alpha) \tag{3}$$

in which α means the degree of ZnO conversion. The mass related sulphur uptake q of any catalyst particle is a function of its location x in the reactor and the reaction time t and increases continuously from its initial value $q = 0$ to its maximum value $q = q_m$, corresponding to an increase in the conversion degree $\alpha = q/q_m$ from $\alpha = 0$ to $\alpha = 1$. At each position x, the uptake reaction is initiated, of course, by the presence of H_2S, i.e. by the more or less precipitous increase of $c(x, t)$ from its initial value $c(x, 0) = 0$ to the maximum value $c(x, \infty) = c_0$, which is determined by the concentration supply $c(0, t)$ at column input (at position $x = 0$). Introducing the respective concentrations by using the definition of the conversion degree, eq. (3) may be presented in the following way:

$$\frac{\partial q(x, t)}{\partial t} = r_0 \frac{c(x, t)}{c_0} [q_m - q(x, t)] \tag{4}$$

with $r_0 = kc_0$ denoting the specific initial reactivity of the catalyst. The values of q and c are assumed to be constant over any cross section $A(x)$ of the reactor. It is sufficient, therefore, to consider the space dependence of the conversion reaction with respect to the coordinate x parallel to the axis of the reactor. Comparison of eq. (3) and eq. (4) shows $r_0 = kc_0$.

Mass balance at any position within the reactor is represented by the equation

$$-\frac{\partial q(x, t)}{\partial t} = \frac{v}{A\gamma} \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \tag{5}$$

where v denotes the volume flow rate of the gas stream, and γ stands for the bed density of the reactor. With the above mentioned initial conditions

$$c(x, 0) = q(x, 0) = 0 \tag{6}$$

and the boundary conditions

$$c(0, t) = c_0 \tag{7}$$

$$q(0, t) = q_m \tag{8}$$

the solutions of eqs. (3) and (4) are found to be [24]

$$q(x, t) = q_m \frac{\exp(r_0 t) - 1}{\exp\left(\frac{r_0 \gamma q_m x A}{c_0 v}\right) + \exp(r_0 t) - 1} \tag{9}$$

and

$$c(x, t) = c_0 \frac{\exp(r_0 t)}{\exp\left(\frac{r_0 \gamma q_m x A}{c_0 v}\right) + \exp(r_0 t) - 1} \tag{10}$$

Figure 1 provides a comparison between the time dependence of the experimentally observed H_2S concentration ratio c/c_0 in the gas flow at the reactor output x_0 ("break-through" curve) for the catalyst Kt. 4015 with the theoretical pattern following from eq. (10) as obtained from the best fit with the experimental curve.

From eq. (10) two equivalent, straightforward methods for determining the initial reactivity r_0 from the H_2S break-through curves may be deduced [23]. They are indicated in Fig. 2: (i) By determining the point of inflection (time coordinate t_i) and differentiating eq. (10), the slope of the tangent at this point is found to be given by the relation

$$\left(\frac{\mathrm{d}c/c_0}{\mathrm{d}t}\right)_{t=t_i} = \frac{r_0}{4}, \tag{11}$$

which allows a straightforward determination of r_0 from the measured maximum slope of the break-through curve. The time coordinate t_i of the point of inflection is given by the equivalence between the sulphur uptake mq_m and the amount of H_2S influx

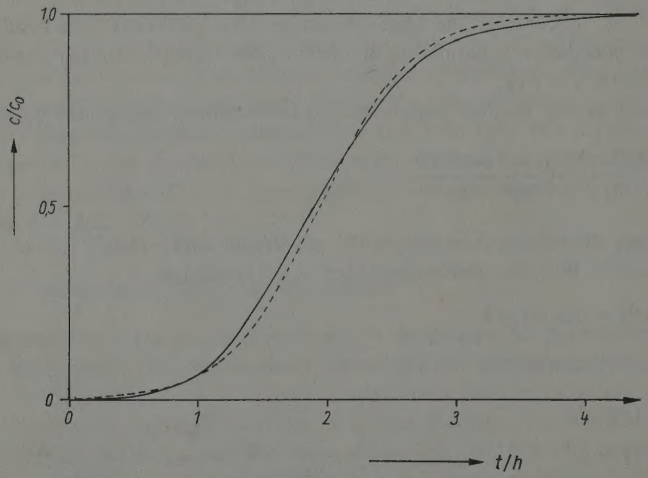


Fig. 1. Time dependence of the experimentally observed H_2S concentration c in the gas flow at the reactor output x_0 related to the initial H_2S concentration c_0 for the catalyst Kt. 4015 (——) in comparison with the theoretical pattern (– – – –) following from eq. (10) with the experimental parameters $c_0 = 5.304$ mmol/l, $v = 10.06$ l/h, $\gamma = 1.13$ kg/l, $q_m = 10.48$ mmol/g, $m = V_0\gamma = Ax_0\gamma = 9.925$ g and with $r_0 = 2.46\ \mathrm{h}^{-1}$

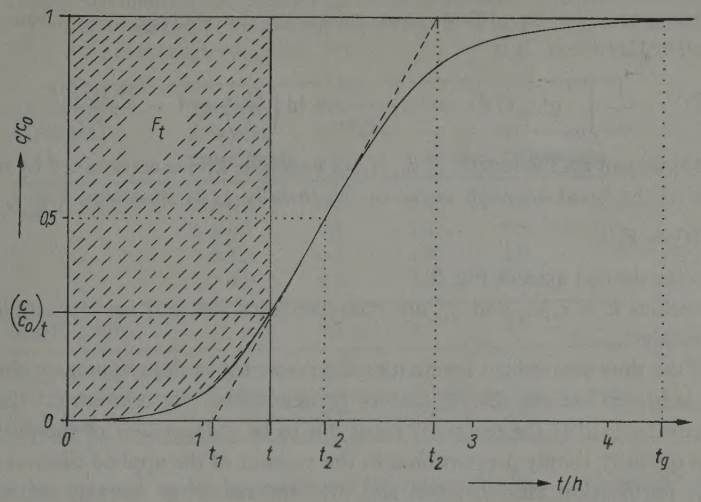


Fig. 2. Determination of the initial reaction rate r_0 by two straightforward methods.

(i) from the maximum slope of the break-through curve.
According to eq. (11) one has

$$r_0 = 4\left(\frac{\mathrm{d}c/c_0}{\mathrm{d}t}\right)_{t_i} = \frac{4}{t_2 - t_1}$$

(ii) from the average conversion degree $\bar{\alpha}(t)$.
According to eq. (13) one obtains

$$r_0 = \frac{\ln (c/c_0)_t}{t_i[1 - \bar{\alpha}(t)]},$$

where via eq. (14)

$$\bar{\alpha}(t) = F_t/t_i$$

with

$$F_t = t - \int_0^t \frac{c(x_0, t)}{c_0}\,\mathrm{d}t$$

and

$$t_i = \lim_{t\to\infty} \bar{\alpha}(t)\, t_i \approx t_g - \int_0^{t_g} \frac{c(x_0, t)}{c_0}\,\mathrm{d}t$$

$c_0 v t_b$ till the time of break-through t_b. If the catalyst is very reactive, then it is $t_b = t_i$, and we have

$$m q_m = c_0 v t_i \tag{12}$$

where $m = \gamma x_0 A = \gamma V$ denotes the mass of applied catalyst. Combining eq. (10) with eq. (12) we get $c(x, t_i) = 1/2$ for $\exp(r_0 t_i) \gg 1$. In fact we find this in the most cases.

(ii) By integration of eq. (10) we can determine the average conversion degree α of the whole catalyst bed. It is

$$\bar{\alpha}(t) = \frac{1}{q_m} \int_0^{x_0} q(x, t)\, dx = 1 - \frac{vc_0}{r_0 m q_m} \ln \left(\frac{c_0}{c} \right)_t = 1 - \frac{\ln (c_0/c)_t}{r_0 t_i} . \tag{13}$$

With eq. (13) we can get the reactivity r_0, if, for example, $\bar{\alpha}(t)$ is determined by numerical integration of the break-through curve or graphically as is shown in Fig. 2. We find

$$\bar{\alpha}(t) = F_t/t_i \tag{14}$$

where F_t is the dashed area in Fig. 2.

The quantities $k = r_0/c_0$ and q_m are characteristics [24, 25] for the sulfiding properties of catalysts.

In Fig. 3 the thus determined reactivities are presented in dependence on the particle size. Also indicated are the scaling factors D_r determined via relation (2) [26]. While for the catalyst Kt. 8197 the reactivity turns out to be independent of the particle size, i.e., to be a quantity simply proportional to the amount of the applied catalyst material, for the gas purification mass catalyst Kt. 4015 the reactivity strongly increases with decreasing particle size. For the catalyst Kt. 8197, consequently, any influence of a transport inhibition may be excluded. By contrast, a further elucidation of the involved elementary processes during H_2S conversion with the gas purification mass Kt. 4015 necessitates an analysis of its transport properties.

3. Transport Analysis

The transport properties of the catalyst samples Kt. 4015 have been investigated by means of the nmr pulsed field gradient technique [14–17]. As probe molecule, we have used water, cyclohexane and n-hexane. The catalyst has been applied in fractions of various particle diameters varying from 0.2 mm up to 2 mm as a mean value (geometrical average). For the self-diffusion measurements, an amount of 30 mg of the probe liquid per gramm catalyst has been introduced into the samples by vacuum distillation. Prior to adsorption, the material has been activated at 200°C under shallow-bed conditions over 20 h. Afterwards, the loaded samples were closed hermetically.

The nmr self-diffusion measurements have been carried out by means of a home-built nmr spectrometer working at a proton resonance frequency of 60 MHz [15] by monitoring the nmr spin echo intensity in dependence on the width of the applied pulsed field gradients [14–17, 27].

In Table 1, the self-diffusion coefficients D_{ads} of the probe molecules adsorbed on different fractions of the purification mass Kt. 4015 are presented. It turns out that the self-diffusion coefficients are essentially independent of the particle size. Comparison with the values for the neat liquids, D_{free}, shows that due to the influence of the catalyst particle translational molecular mobility is reduced by a factor of the order of 2–3 in comparison to the liquid state.

As a consequence of the low molecular concentrations as yet the in-situ measurements of mass transfer under reaction conditions by the nmr pulsed field gradient

Table 1. Self-diffusion coefficients D_{ads} of probe molecules adsorbed on different particle size fractions of the catalyst Kt. 4015 at 25°C and comparison with the values for the neat liquids (D_{free}) [28, 29]

Self-diffusion ceofficients	Particle diameter range [mm]	Probe molecules		
		water	n-hexane	cyclohexane
$D_{ads}/10^{-9}$ m^2 s^{-1}	0.2–0.3	1.1	1.4	0.9
	0.3–0.5	0.8	1.4	0.9
	0.5–1.0	0.9	1.8	1.0
	1.0–2.0	0.9	1.4	0.9
$\bar{D}_{ads}/10^{-9}$ m^2 s^{-1}		0.9	1.5	0.9
$D_{free}/10^{-9}$ m^2 s^{-1}		2.5	4.2	1.4
$D_{free}/\bar{D}_{ads}$		2.7	2.5	1.6

technique has proved to be impossible. The values for the intraparticle diffusivities, D_{intra}, under reaction conditions have been estimated, therefore, by the Knudsen formula

$$D_{intra} = D_K = \tfrac{2}{3} R_p \bar{v} \tag{15}$$

with R_p denoting the mean pore radius of the intraparticle pore system and with

$$\bar{v} = (8kT/m\pi)^{1/2} \tag{16}$$

denoting the molecular mean arithmetic speed. In eq. (16), k, T and m stand for the Boltzmann constant, the absolute temperature and the molecular mass, respectively. For H_2S, at the reaction temperature $T = 673$ K, one obtains $\bar{v} = 667$ ms^{-1}.

The mean pore radius R_p has been estimated from the pore volume V_p as determined by mercury porosimetry, and the BET surface area S_{BET} by applying the relation

$$R_p \approx 2V_p/S_{BET}. \tag{17}$$

With $V_p = 0{,}29$ cm^3/g and $S_{BET} = 27$ m^2/g one obtains $R_p \approx 20$ nm, and finally, via eq. (15), $D_K \approx 9 \times 10^{-6}$ m^2 s^{-1}. Due to the influence of the particle tortuosity, this value should be additionally reduced. From the nmr pulsed field gradient measurement of the probe molecules the influence of particle tortuosity may be estimated to be of the order of 2–3, so that one obtains a value of the order of 2–3 $\times 10^{-6}$ m^2 s^{-1} as a reasonable lower limit for the intraparticle diffusivity. As demonstrated by the nmr self-diffusion experiments, this value should be the same for all particle size fractions.

4. The Combined Influence of Diffusion and Reaction

A first estimate of the relative influence of diffusion and intrinsic reaction on the observed overall reaction rates may be based on a comparison of the time constants τ_D, τ_{ir} and τ_{or}. τ_D denotes the mean uptake time of the particle by molecular diffusion.

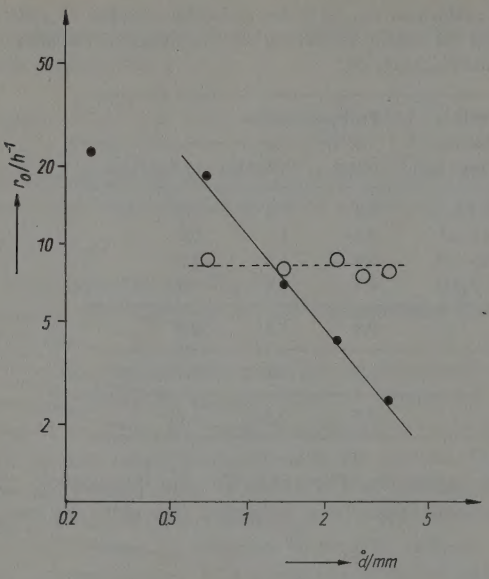


Fig. 3. Dependence of reactivities r_0 on particle diameters $\mathring{d}$ (geometrical mean) for the catalysts Kt. 4015 (—●—, 0,7 mm $\leqq \mathring{d} \leqq$ 3,5 mm) and catalyst Kt. 8197 (– –○– –) (logarithmic scale). According to the scaling law eq. (2) one obtains $D_r = 1.7$ for Kt. 4015 and $D_r \approx 3.0$ for Kt. 8197, respectively

It is related to the diffusion coefficient D and the particle diameter d by the equation [16, 30]

$$\tau_D = d^2/60D_{intra}. \tag{18}$$

The overall reaction time τ_{or} is defined by the equation

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{1}{\tau_{or}} c \tag{19}$$

and may be interpreted as the time after which the whole gas phase in the interior of the catalyst particle is converted if the experimentally observed initial reaction rate is maintained over the whole process, and if the access of molecules from the surroundings is excluded. τ_{or} may be related to the above introduced quantities by comparing eqs. (4) and (20). Taking into account that the quantities q and r_0 in eq. (4) are referred to unit catalyst mass and considering that during the initial stage of the reaction $q(x, t)$ is much less than q_m, one obtains

$$\tau_{or} = \frac{c_0 V_p}{r_0 q_m}. \tag{20}$$

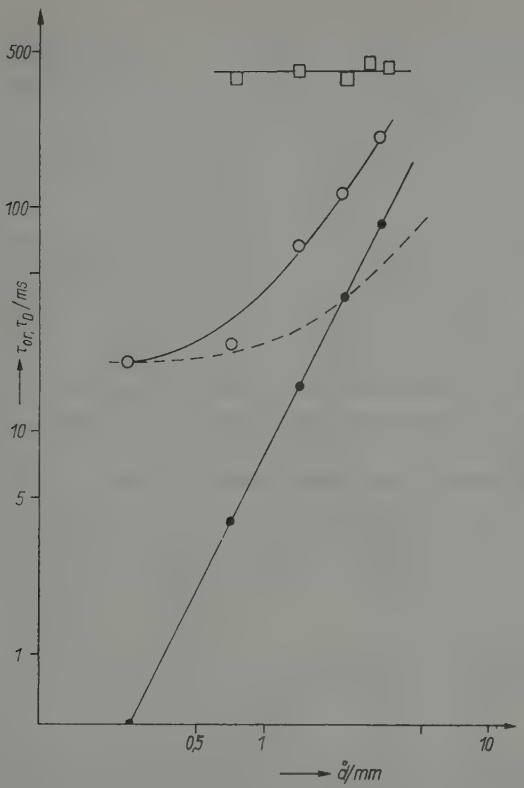


Fig. 4. Dependence of reaction times τ_{or} [according to eq. (20)] for Kt. 4015 (—○—) and Kt. 8197 (—□—) on particle diamter $\mathring{d}$ (geometrical mean) in comparison with the estimated uptake times τ_D (—●—) [according to eq. (18)] and the theoretical reaction times τ_{or} (– – – –) [according to eq. (21)] for catalyst Kt. 4015

Figure 4 provides a comparison between the values of τ_D and τ_{or} determined from the estimated diffusivities $D_{intra} \approx 2 \times 10^{-6}$ m^2 s^{-1} and the reaction rates r_0, respectively, on the basis of eqs. (18) and (20). It turns out that the overall reaction times for the catalyst Kt. 8197 are much larger than the estimated uptake times τ_D. Hence, overall reaction should be indeed without any transport inhibition. Correspondingly, the overall reaction rate is found to be independent of particle size and may be assumed to be identical with the true intrinsic reaction rate.

For the catalyst Kt. 4015 with increasing particle size reaction and uptake times are found to be comparable with each other. For an estimate of the combined influence of mass transfer and intrinsic reaction on overall reaction, we apply the concept of the Thiele modulus ([31], see also [32, 33]). For simultaneous reaction and diffusion within

a spherical particle, the externally observed reaction time constant τ_{or} is given by the relation

$$\tau_{or}^{-1} = \frac{3\tau_{ir}^{-1}}{\varphi}\left(\coth\varphi - \frac{1}{\varphi}\right), \tag{21}$$

with φ denoting the Thiele modulus

$$\varphi = d/2\sqrt{D\tau_{ir}} = \sqrt{15\tau_D/\tau_{ir}}\,. \tag{22}$$

Within the limit of small Thiele moduli, i.e., e.g., for sufficiently small particle diameters, by series expansion of coth φ, eq. (21) simplifies

$$\lim_{\varphi\to 0} \tau_{or} = \tau_{ir}. \tag{23}$$

This means that the observed reactivity coincides with the intrinsic one. Figure 4 indicates that for the catalyst Kt. 4015 this should be the case for the smallest particles with mean diameters of the order of 0.25 mm. The thus determined intrinsic reactivity $r_0 \sim \tau_{or}^{-1}$ is found to be by more than one order of magnitude larger than the reactivity of the catalyst Kt. 8197.

With the value of $\tau_{ir} \approx 20$ ms and with τ_D given by eq. (18), eq. (21) may be applied to provide a theoretical estimate of the overall reaction time τ_{or}. It is presented in Fig. 4 by the broken line. In particular, within the limit of large Thiele moduli (i.e. for large particle diameter) one has

$$\lim_{\varphi\to\infty} \tau_{or} = \frac{1}{3}\varphi\tau_{ir} = \sqrt{\frac{5}{3}\tau_{ir}\tau_D}\,. \tag{24}$$

Figure 4 shows that the theoretical estimate by the THIELE concept is only able to provide a qualitative prediction of the dependence of overall reactivity on the particle size. For the largest particle sizes, the experimental points are already by a factor of four above the theoretical estimates. It is true that by assuming smaller intraparticle diffusivities, i.e. by shifting the uptake constants τ_D to higher values, this difference may be reduced. However, this would not remove the discrepancy that in the interval $0.7\text{ mm} \leqq d \leqq 3.5\text{ mm}$ the experimental data analysed on the basis if eq. (2) would yield a reaction dimension $D_r = 1.7$, while according to eq. (24) with eq. (18) in the THIELE concept the scaling factor (reaction dimension) cannot exceed a value of 1.

5. Reactivity and Fractal Dimension

A formal solution of the problem is possible by assuming the intrinsic reactivity τ_{ir}^{-1} itself to be subjected to a particle size dependence following the relation

$$\tau_{ir} \sim d^{3-D_{ir}} = d^{\varkappa_i} \tag{25}$$

with $\varkappa_i$ denoting a scaling factor for the intrinsic reactivity. In this case, from eq. (24), one has

$$\tau_{or} \sim d^{3-D_r} = d^{\varkappa_{obs}} \sim d^{\frac{\varkappa_i}{2}+1}, \tag{26}$$

and, with the experimental value of $\varkappa_{obs} = 3 - D_r = 1.3$, the scaling factor of the intrinsic reactivity would be found to be $\varkappa_i = 0.6$. In order to determine the corresponding reaction dimension D_{ir}, we have to consider that the discussed reactivities are mass related quantities. With eq. (25) one obtains $D_{ir} = 2.4$. This means that within the applied concept the intrinsic reaction may be considered to proceed within a subspace of a fractal dimension between the limiting cases of bulk phase ($D_f = 3$) and pure surface ($D_f = 2$) reaction. The absolute value of the reaction dimension should to be correlated with the arrangement and distribution of the active planes within the pore system of the investigated catalyst.

It shall be the task of further research to develop a suitable microdynamic model which allows the rigorous treatment of the simultaneous influence of mass transfer and reaction in fractal networks. Within the limits of this concept it shall be decided whether the presented experimental data in fact indicate the influence of a fractal geometry of the catalyst. In any case the present results show that the reaction dimension D_r may serve as a useful tool for the description of complex gas-solid reactions. Irrespective of the fact that as yet the fractal interpretation of the reaction dimension D_r is not quite clear, the observed experimental dependences qualify the reaction dimension as a characteristic for catalysts [25].

References

[1] Ackermann, W.-G., and H. Spindler: Z. phys. Chemie, Leipzig **269** (1988) 1000.
[2] Spindler, H., W.-G. Ackermann and M. Kraft: Z. phys. Chemie, Leipzig (1988), 1233.
[3] Mandelbrot, B. B.: The Fractal Geometry of Nature. Freeman, San Francisco 1982, New York 1983.
[4] Pfeifer, P.: Chimia (Zürich) **39** (1985) 120.
[5] Spindler, H.: 19. Jahrestreffen d. Katalytiker d. DDR, Reinhardsbrunn 1986, Tagungsber. p. 84.
[6] Spindler, H., and G. Vojta: Z. Chem. **28** (1988) 421.
[7] Schwab, G.-M., H. Noller and J. Block: in Handbuch der Katalyse V, Heterogene Katalyse II. Ed.: G.-M. Schwab, Wien: Springer 1957, p. 160.
[8] Ertl, G.: Catalysis – Science and Technology, Vol. 4, Eds.: R. Anderson, M. Boudart, Berlin: Akademie-Verlag 1983, p. 209.
[9] Müller, H., and Ch. Opitz: Z. phys. Chemie, Leipzig **257** (1976) 482.
[10] Laszlo, P.: Acc. Chem. Res. **19** (1986) 121.
[11] Wicke, E.: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 774.
[12] Post, M. F. M., J. Van Amstel and H. W. Kouwenhoven: in: Proc. 6th Intern. Zeolite Conf. Eds.: D. Olsen, A. Bisio, Butterworth, Guildford 1984, p. 517.
[13] Haag, W. O., R. M. Lago and P. B. Weisz: Faraday Disc. **72** (1982) 317.
[14] Skysal, E. O., and J. E. Tauner: J. Chem. Phys. **42** (1965) 288.
[15] Kärger, J., H. Pfeifer and W. Heink: Adv. Magn. Res. **12** (1988) 1.
[16] Kärger, J., and H. Pfeifer: Zeolites **7** (1987) 90.
[17] Kärger, J., and H. Pfeifer: in Catalysis – Science and Technology. Eds.: R. Anderson and M. Boudart, Berlin: Springer, in press.
[18] Farin, D., and D. Avnir: J. Amer. Chem. Soc. (1988) in press.
[19] Farin, D., and D. Avnir: Proc. IUPAC Symp. Characterization of Porous Solids. Bad Soden, 1987 (Eds.: K. K. Unger, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, K. Kral), in: Studies in Surface Science and Caralysis. Vol. 39, Elsevier, Amsterdam 1988, p. 421.

[20] Spindler, H., and M. Kraft: Catalysis Today (1988), **3** (1988) 395.
[21] Spindler, H., P. Szargan and M. Kraft: Z. Chem. **27** (1987) 230.
[22] Schnürer, F.: GWF **107** (1966) 57.
[23] Spindler, H., J. Schubert, E.-R. Strich and H. Meye: 14. Jahrestreffen d. Katalytiker d. DDR, Reinhardsbrunn 1981, Tagungsber. p. 63.
[24] Becker, K., and H. Spindler: Thesis (Promotion B), Martin-Luther-Universität, Halle, 1984.
[25] Spindler, H., and K. Becker: Chem. Techn. **39** (1987) 139.
[26] Spindler, H., J. Hunold and J. Kärger: Z. Chem., **29** (1989) 34
[27] Ernst, H., and J. Kärger: Z. phys. Chemie, Leipzig **268** (1987) 321.
[28] Mc Call, D. W., D. C. Douglass and E. W. Anderson: Phys. Fluids **2** (1959) 87.
[29] Mc Call, D. W., D. C. Douglass and E. W. Anderson: J. Chem. Phys. **31** (1959) 1555.
[30] Ruthven, D. M.: Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York: Wiley 1984.
[31] Thiele, E. W.: Ind. Engng. Chem. **31** (1939) 916.
[32] Riekert, L.: Adv. Catalysis **21** (1970) 281.
[33] Bremer, H., and K.-P. Wendlandt: Heterogene Katalyse. Berlin: Akademie-Verlag 1978.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · **270** (1989) 2 · S. 237–245

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig und Sektion Chemie der Technischen Hochschule „Carl Schorlemmer" Leuna–Merseburg

Abschätzung kinetischer Daten für H-Transferreaktionen mit Hilfe der „Bond Strength-Bond Length (BSBL)"-Methode

Von **U. Löser**[1], **K. Scherzer** und **K. Weber**[2]

Mit 4 Tabellen (Eingegangen am 7. Januar 1988)

Summary

For the hydrogen abstraction reactions

$$CH_2{:}CHCH_2 + HR \underset{-i}{\overset{i}{\rightleftarrows}} CH_2CHCH_3 + R$$

(R: H, CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, i-C_3H_7, CH_3COCH_2, CH_3CO)

the Arrhenius parameters and rate constants have been calculated by the BSBL method. The parameters obtained are compared with data from the literature and from BEBO calculations. The expected high selectivity for the H abstraction by allyl radicals from different positions of selected hydrocarbons has been confirmed. Generally the calculated A factors are in a good agreement with values deduced from experimental measurements. For the activation energies in some cases bigger differences are observed.

Einleitung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Abschätzung von Aktivierungsparametern für Wasserstoffübertragungsreaktionen

$$CH_2 : CHCH_2 + HR \underset{-i}{\overset{i}{\rightleftarrows}} CH_2 : CHCH_3 + R \qquad (1)$$

(R: H, CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, i-C_3H_7, CH_3COCH_2, CH_3CO)

mit Hilfe der „Bond Strength-Bond Length (BSBL)"-Methode von Bérces und Dombi [1].

Damit soll dieses Verfahren auf seine Anwendbarkeit auf H-Transferreaktionen unter Beteiligung olefinischer Spezies getestet werden. Kinetische Parameter derartiger Reaktionen sind bisher nur in geringem Umfang und in relativ engen Temperaturbereichen experimentell bestimmt worden.

Bei der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen haben radikalische Wasserstoffübertragungsreaktionen entscheidenden Einfluß auf die Produktverteilung und die kinetische Kettenlänge. Um für vergleichende Betrachtungen einen Satz konsistenter Daten zu erhalten, haben wir deshalb bereits in früheren Arbeiten [2, 3] das BEBO-Verfahren zur Bestimmung von Aktivierungsparametern auf die obenangeführten H-Transferreaktionen angewendet und eine im allgemeinen brauchbare Übereinstimmung zwischen

[1] Dr. Uwe Löser, Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität, Talstraße 35, Leipzig, DDR-7010.

[2] Prof. Dr. Klaus Scherzer und Dipl.-Chem. Kerstin Weber, Sektion Chemie der Technischen Hochschule „Carl Schorlemmer", Otto-Nuschke-Straße, Merseburg, DDR-4200.

den BEBO- und den experimentell ermittelten Werten konstatieren können. Im folgenden werden beide empirische Verfahren bezüglich ihrer Anwendbarkeit zur Abschätzung kinetischer Parameter miteinander verglichen.

Grundzüge der Theorie

Mit Hilfe des BSBL-Verfahrens von Bérces und Dombi [1] ist es möglich, Arrhenius-Parameter und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für Wasserstoffabspaltungsreaktionen

$$X + H\text{–}Y \rightarrow X\text{–}H + Y \tag{2}$$

abzuschätzen.

Ähnlich wie bei der BEBO-Methode von Johnston [4] werden empirische Beziehungen zwischen Molekülparametern verwendet, um einen Reaktionszwangsweg, die Struktur eines als linear angenommenen dreiatomigen aktivierten Komplexes und die energetischen Verhältnisse des Reaktionssystems zu beschreiben. Für die Berechnungen werden dabei auch die entsprechenden Bindungsdissoziationsenergien, Bindungsabstände und Schwingungsfrequenzen benötigt. Im Unterschied zum BEBO-Verfahren werden bei der BSBL-Methode aber andere empirische Ansätze zur Festlegung des Reaktionszwangsweges und zur Abschätzung des Triplettrepulsionsterms zugrunde gelegt.

Der Reaktionszwangsweg wird als Funktion variierender Bindungsabstände festgelegt:

$$g_{XH} + g_{HY} = 1, \tag{3}$$

mit
$$g_{ij} = \exp(-2\beta_{ij}\Delta R_{ij}), \tag{4}$$

$$\Delta R_{ij} = R_{ij} - R_{ij}^0, \tag{5}$$

R_{ij}: variierter Bindungsabstand, R_{ij}^0: Gleichgewichtsbindungsabstand, β_{ij}: Morse-Parameter [4].

Durch die g-Faktoren werden die Einflüsse von zerbrechender und sich neu bildender Bindung auf die Größe der Bindungsenergien im 3-Punkte-Komplex X...H...Y entlang des Reaktionsweges in Betracht gezogen. Während beim BEBO-Verfahren der Reaktionszwangsweg durch die Konstanz der Bindungsordnungssumme unter Einbeziehung der Pauling-Konstante [5] festgelegt wird, berücksichtigt der BSBL-Ansatz die Individualität jeder einzelnen Atomübertragung durch die Verwendung der in Gl. (3) enthaltenen bindungsspezifischen Größen.

Längs des Reaktionsweges wird die potentielle Energie V ebenfalls durch Superposition von Paarwechselwirkungen der drei Komponenten X, H und Y ermittelt:

$$V = D_{HY} - V_{HY} - V_{XH} + V_E. \tag{6}$$

Die Energiebeiträge V_{HY} und V_{XH} werden durch Morse-Funktionen abgeschätzt, wie sie in ähnlicher Weise auch beim Zavitsas-Verfahren [6, 7] Verwendung finden:

$$V_{ij} = -g_{ij}D_{ij}\{[1 - \exp(-\beta_{ij}\Delta R_{ij})]^2 - 1\}. \tag{7}$$

D_{ij} sind die experimentell ermittelten Dissoziationsenergien der betreffenden Einfachbindungen einschließlich der jeweiligen Nullpunktsenergien. Durch den Energieterm V_E soll der Einfluß der Triplettrepulsion zwischen den Endgruppen X und Y sowie der Einfluß der Stabilisierungsenergie entsprechend den mesomeren Strukturen $\cdot XH:Y$ bzw. $X:HY\cdot$ auf die Gesamtenergie des Komplexes X...H...Y berücksichtigt werden:

$$V_E = g_{XY} A_{XY} D_{XY}. \tag{8}$$

Der Faktor g_{XY} wird analog Gl. (4) definiert. Durch den Term A_{XY} soll der Einfluß der Elektronenaffinitäten EA von X und Y auf die Endgruppenenergie in Betracht gezogen werden:

$$A_{XY} = 2\left\{\exp\left[0{,}75\left(1 - \frac{EA_{XY}}{EA^*}\right)\right] - 1\right\}, \tag{9}$$

$$EA_{XY} = 0{,}5(EA_X + EA_Y), \tag{10}$$

$$EA^* = 96{,}48 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{(Normierungsfaktor)}. \tag{11}$$

Damit wird ein Vorschlag von Alfassi und Benson [8] aufgegriffen, wonach bei einer Vielzahl von exothermen H-Transferreaktionen die Höhe der Aktivierungsenergie wesentlich von der Tendenz der Endgruppen X und Y abhängig sein sollte, das eine noch verfügbare antibindende Elektron aus den mesomeren Strukturen

$$\cdot X\ H:Y \leftrightarrow X:H\ Y\cdot$$

anzuziehen.

Für komplexere vielatomige Radikale als Endgruppen X bzw. Y erweist sich allerdings das Fehlen geeigneter experimentell bestimmter Elektronenaffinitäten als problematisch, so daß in solchen Fällen über Analogiebeziehungen Näherungswerte in die Berechnungen eingehen müssen.

Das Maximum der Potentialfunktion (6) entspricht der potentiellen Energie der Aktivierung V^*, und die in diesem Punkt ermittelten Bindungsparameter können zur Beschreibung der Struktur des als linear angenommenen aktivierten Komplexes $[X...H...Y]^*$ verwendet werden.

Die Arrheniussche Aktivierungsenergie wird ebenso wie beim BEBO-Verfahren als temperaturabhängige Größe aus V^* berechnet [1, 4].

Basierend auf der Theorie des Übergangszustandes werden die Präexponentialfaktoren und Geschwindigkeitskonstanten aus Zustandssummen abgeschätzt [9]. Zur Ermittlung der erforderlichen Kraftkonstanten und Schwingungsfrequenzen des aktivierten Komplexes verwenden Bérces und Dombi eine gegenüber dem BEBO-Verfahren modifizierte Normalkoordinatenanalyse [1].

In Abhängigkeit von der Größe der reagierenden Spezies X und HY werden zur Abschätzung der Präexponentialfaktoren 3-, 4- oder 5-Punkte-Modelle des Übergangszustandes angenommen, wie sie in ähnlicher Weise auch beim BEBO-Verfahren Verwendung finden [3].

Eingegebene Moleküldaten

Die BSBL-Berechnungen wurden mit den von uns in BEBO-Rechnungen [2, 3] verwendeten Bindungsdissoziationsenergien, Bindungslängen und Schwingungsfrequenzen durchgeführt. Zusätzlich benötigte Schwingungsfrequenzen wurden der Literatur [11, 12] entnommen. Für in der Literatur nicht nachgewiesene Daten wurden Näherungswerte verwendet, die über Analogiebetrachtungen abgeschätzt wurden. Die Bindungsabstände für die Endgruppenkonstellationen in den 4- bzw. 5-Punkte-Modellen wurden durch Mittelwertbildung aus den Gleichgewichtsbindungsabständen der an der Struktur beteiligten Bindungen abgeschätzt.

Der Triplettparameter α, der zur Bestimmung der Deformationskraftkonstanten des aktivierten Komplexes erforderlich ist, wird nach Bérces [10] aus den Gleichgewichtsbindungsabständen des betreffenden Moleküls und eines entsprechenden Edelgasatompaares als Bezugsmolekül abgeschätzt. Die Morse-Parameter und Jacoby-Faktoren werden in der herkömmlichen Weise bestimmt [4].

Die Berechnungen wurden auf dem R 21 der Technischen Hochschule „Carl Schorlemmer" mit dem von uns für diesen Rechner modifizierten Programm von Bérces und Dombi [1] durchgeführt.

Ergebnisse

Die berechneten Daten für die H-Transferreaktionen durch Allylradikale sind in Tab. 1 zusammengestellt worden. Tabelle 2 enthält die Aktivierungsparameter für die Rückreaktionen. In beiden Tabellen sind zum Vergleich die bisher bekannten experimentell ermittelten Daten sowie die von uns mit dem BEBO-Verfahren berechneten Werte [2, 3] mit angeführt worden. Die Temperaturen für die Berechnungen der tabellierten Werte wurden jeweils so gewählt, daß sie die Temperaturbereiche repräsentieren, aus denen die Mehrzahl der experimentell gewonnenen Aktivierungsdaten stammt.

Tabelle 1. Kinetische Parameter für die Reaktionen
$CH_2 : CHCH_2 + RH \rightarrow CH_2 : CHCH_3 + R$, $T = 800$ K

Nr. RH	E [kJ mol^{-1}]			lg A [cm^3 mol^{-1} s^{-1}]			lg k [cm^3 mol^{-1} s^{-1}]		
	BSBL	Exp. [13]	BEBO [2]	BSBL	Exp. [13]	BEBO [2]	BSBL	Exp.	BEBO
(1) H_2	105,4	82,5	89,5	12,01	13,5	12,56	5,13	8,11	6,72
(2) CH_4	93,6	103,4[a])	91,1	11,69	11,4[a])	11,52	5,58	4,65	5,57
(3) C_2H_6	68,6	81,2[a])	67,1	11,86	11,2[a])	11,88	7,38	5,90	7,50
(4) $C\underline{H}_3CH_2C\underline{H}_3$	69,2	85,8	67,9	11,86	11,9	11,83	7,34	6,30	7,40
(5) $CH_3C\underline{H}_2CH_3$	56,2	67,4	59,3	11,54	11,3	11,52	7,87	6,90	7,65
(6) CH_3COCH_3	69,0		69,0	11,85		11,77	7,34		7,26
(7) $CH_3C\underline{H}O$	30,2		31,6	11,58		11,62	9,60		9,56

[a]) aus Rückreaktion abgeschätzt

Tabelle 2. Kinetische Parameter für die Reaktionen
$R + CH_2 : CHC\underline{H}_3 \rightarrow RH + CH_2 : CHCH_2$, $T = 500$ K

Nr. R	E [kJ mol^{-1}]			lg A [cm^3 mol^{-1} s^{-1}]			lg k [cm^3 mol^{-1} s^{-1}]			
	BSBL	Exp.	BEBO [3]	BSBL	Exp.	BEBO [3]	BSBL	Exp.	BEBO	Lit. (Exp.)
(−1) H	18,6	6 ... 20	17,0	12,81	12,2 ... 14,0	13,11	10,87	10,1 ... 13,4	11,33	[13–15, 17, 18]
(−2) CH_3	22,3	29 ... 37	20,9	11,03	10,1 ... 11,2	10,91	8,70	6,2 ... 8,2	8,73	[13–18]
(−3) C_2H_5	21,7	41,0	20,3	10,84	11,0	10,93	8,57	6,7	8,81	[13]
(−4) n-C_3H_7	18,5	32,9[a])	21,4	10,90	10,9[a])	10,88	8,97	7,5	8,64	[13]
(−5) i-C_3H_7	19,7	28,8[a])	23,0	10,90	10,7[a])	10,88	8,84	7,7	8,48	[13]
(−6) CH_3COCH_2	18,9		20,7	10,88		10,84	8,90		8,68	
(−7) CH_3CO	29,2		31,5	11,19		11,04	8,14		7,75	

[a]) aus Rückreaktion abgeschätzt

Diskussion

H-Abspaltung durch Allylradikale

Die vorliegenden Berechnungen stellen die erste systematische Anwendung des BSBL-Konzeptes auf H-Abstraktionen mittels resonanzstabilisierter Radikale sowie auf ungesättigte Substrate dar. Da das BSBL-Verfahren im Unterschied zur BEBO-Methode versucht, durch die Wahl des V_E-Terms der Ladungsverteilung im Übergangszustand besser Rechnung zu tragen, sollte es für derartige Systeme geeigneter sein. Beide Methoden liefern jedoch mit Ausnahme von Reaktion (1) Arrhenius-Parameter, die sich nur unwesentlich voneinander unterscheiden. Die berechneten Werte folgen in der Reihe der Alkane dem gleichen Trend wie die aus experimentellen Befunden abgeleiteten Daten. Allerdings liegen die Aktivierungsenergien gleichfalls um 10 ... 20 kJ mol^{-1} niedriger als diejenigen, die von Edelson und Allara für Modellsimulationen von Alkanpyrolysen aus neueren experimentellen Daten abstrahiert worden sind [13]. Eine Ausnahme bildet nur die Reaktion mit H_2.

Vergleicht man die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (1) bis (7) miteinander, so kann festgestellt werden, daß der zu erwartende Reaktivitätstrend durch die BSBL-Rechnungen besser als durch die BEBO-Resultate widergespiegelt wird. Allerdings sagen beide Methoden eine höhere Reaktivität des Allylradikals voraus als bisher experimentell verifiziert wurde.

Verglichen mit der Aktivierungsenergie für die H-Abstraktion vom Methan dürfte die aus komplexen Mechanismen isolierte Aktivierungsenergie für die analoge Reaktion des Wasserstoffmoleküls zu niedrig und damit vor allem verantwortlich für die aus den Daten von Edelson und Allara folgende hohe Reaktivität von Wasserstoff sein. Vergleichsweise große Werte für die Präexponentialfaktoren der Umsetzung von H_2 mit verschiedenen Kohlenwasserstoffradikalen entsprechen hingegen durchaus den experimentellen Erfahrungen [14, 17, 18].

In Tab. 3 sind die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten, d. h. die k-Werte pro abspaltbarem H-Atom, für die primäre (k_p) und die sekundäre (k_s) Position im Propan sowie die zugehörigen Selektivitäten $\varkappa = k_s/k_p$ verzeichnet. Zum Vergleich sind die für das Vinylradikal berechneten Werte mit aufgenommen worden.

In Übereinstimmung mit der experimentellen Erfahrung zeigt sich die im Vergleich zum Vinylradikal wesentlich geringere Reaktivität und höhere Selektivität des resonanzstabilisierten Allylradikals. Gleichzeitig ist ersichtlich, daß sich die Geschwindigkeitskonstanten bei hohen Temperaturen stark annähern, so daß unter den Bedingungen

Tabelle 3. Selektivität der H-Abspaltung aus Propan mittels Allyl- und Vinylradikalen

R	k_p [cm^3 mol^{-1} s^{-1}]		k_s [cm^3 mol^{-1} s^{-1}]		$\varkappa = k_s/k_p$	
	500 K	1200 K	500 K	1200 K	500 K	1200 K
$CH_2CH{=}CH_2$	$1{,}16 \cdot 10^4$	$1{,}52 \cdot 10^8$	$3{,}81 \cdot 10^5$	$8{,}00 \cdot 10^8$	32,8	5,26
$CH{=}CH_2$	$1{,}27 \cdot 10^8$	$5{,}57 \cdot 10^9$	$2{,}15 \cdot 10^8$	$8{,}23 \cdot 10^9$	1,69	1,48

der Mitteltemperaturpyrolyse auch Radikale vom Allyltyp als Kettenträger wirksam werden können.

Für H-Transferreaktionen aus Carbonylverbindungen mittels Allylradikalen sind bisher aus der Literatur kaum experimentelle Daten bekannt [19]. Die leichte Abstrahierbarkeit des Wasserstoffs aus Aldehydgruppen wird bestätigt. Demgegenüber ergeben sich aus den BSBL-Abschätzungen nahezu übereinstimmende Aktivierungsparameter für die H-Übertragung aus den Methylgruppen von Ethan, Propan und Aceton. Dieses erscheint durchaus begründet, da die entsprechenden Bindungsdaten in den drei Molekülen sich nur unwesentlich voneinander unterscheiden.

H-Abspaltung aus Propen

Bei allen in Tab. 2 erfaßten Reaktionen ist eine gute Übereinstimmung zwischen den aus Experimenten abstrahierten und den BSBL- bzw. BEBO-Präexponentialfaktoren festzustellen. Das bedeutet aber, daß die Unterschiede zwischen den aus Experimenten ermittelten und den empirisch abgeschätzten Geschwindigkeitskonstanten im wesentlichen durch die Differenzen in den Aktivierungsenergien bestimmt werden. Da mit Ausnahme von Reaktion (−1) die empirisch berechneten Aktivierungsenergien zum Teil erheblich kleinere Beträge aufweisen als die Literaturdaten, liefern sowohl BSBL- als auch BEBO-Verfahren Geschwindigkeitskonstanten, die bis zu mehr als eine Zehnerpotenz größer sind als die aus Experimenten abgeleiteten Werte. Aus den vorliegenden Berechnungen ergibt sich eine deutlich höhere Reaktivität des Wasserstoffatoms bezüglich der H-Abspaltung vom Propen im Vergleich zu den Reaktivitäten der anderen hier betrachteten Radikale. Dieses Ergebnis stimmt mit den aus Experimenten gewonnenen Erkenntnissen überein. Die für das Acetylradikal berechneten Daten haben wegen dessen hoher Zufallsgeschwindigkeit nur hypothetischen Charakter. Signifikante Reaktivitätsunterschiede zwischen den hier aufgeführten Alkylradikalen bei der H-Übertragung vom Propen ergeben sich aus den empirischen Abschätzungen nicht.

Beim Vergleich mit den experimentellen Daten muß berücksichtigt werden, daß diese zumeist aus komplexen Mechanismen isoliert werden müssen und dadurch mit erheblichen Fehlern behaftet sein können. Dieses zeigt sich auch in der großen Streubreite der Aktivierungsparameter für ein und dieselbe Reaktion, wie aus Tab. 2 ersichtlich ist.

Zum anderen erscheint die Annahme temperaturunabhängiger Arrhenius-Parameter über einen relativ großen experimentell erfaßten Temperaturbereich problematisch. Vielmehr sollte davon ausgegangen werden, daß die Aktivierungsparameter mit der Temperatur schwach ansteigen. Sowohl durch das BSBL- als auch durch das BEBO-Verfahren wird einer Temperaturabhängigkeit der Arrhenius-Parameter Rechnung getragen. In Tab. 4 sind für die Rückreaktionen die berechneten Aktivierungsdaten für drei Temperaturen zusammengestellt worden. Die Aktivierungsenergien und A-Faktoren werden dabei in den bisher verwendeten Maßeinheiten angegeben.

Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß mit der BSBL-Methode ein weiteres empirisches Verfahren vorliegt, das dem experimentell tätigen Kinetiker ermöglicht, relativ einfach Aktivierungsparameter von Wasserstoffübertragungsreaktionen unter Betei-

Tabelle 4. Temperaturabhängigkeit der kinetischen Parameter für die H-Abspaltung von Propen durch verschiedene Radikale

Radikal	500 K				800 K				1200 K			
	E_{BSBL}	lg A_{BSBL}	E_{BEBO}	lg A_{BEBO}	E_{BSBL}	lg A_{BSBL}	E_{BEBO}	lg A_{BEBO}	E_{BSBL}	lg A_{BSBL}	E_{BEBO}	lg A_{BEBO}
H	18,6	12,81	17,0	13,11	28,3	13,64	22,1	13,83	35,7	14,03	28,5	14,43
CH_3	22,3	11,03	20,9	10,91	30,0	11,66	25,8	11,62	40,3	12,21	32,4	12,24
C_2H_5	21,7	10,84	20,3	10,93	30,4	11,56	26,3	11,72	41,4	12,14	33,6	12,38
n-C_3H_7	18,5	10,90	21,4	10,88	26,7	11,57	27,4	11,68	37,4	12,13	34,7	12,33
i-C_3H_7	19,7	10,90	23,0	10,88	29,4	11,69	30,0	11,76	41,0	12,31	37,8	12,44
CH_3COCH_2	18,9	10,88	20,7	10,84	27,3	11,57	26,6	11,63	38,1	12,14	33,8	12,28
CH_3CO	29,2	11,19	31,5	11,04	40,1	12,08	38,9	11,95	52,4	12,74	47,0	12,65

lagung olefinischer Spezies vorhersagen zu können. Ebenso wie beim BEBO-Verfahren wird die Aussagekraft der BSBL-Resultate wesentlich von der Zuverlässigkeit der eingegebenen Molekülдaten, besonders der Bindungsdissoziationsenergien [1], bestimmt. Darüber hinaus erfordern die BSBL-Berechnungen die Bereitstellung zuverlässiger Aussagen über die Elektronenaffinität der an der H-Übertragung beteiligten Molekülgruppen. Für relativ große und komplexe Spezies sind aber kaum Literaturdaten verfügbar. und eine Abschätzung dieser benötigten Elektronenaffinitäten aus Daten für wesentlich kleinere und einfachere Molekülgruppen dürfte die Aussagekraft der BSBL-Ergebnisse kaum verbessern.

Unser Dank gilt Herrn Prof. T. Bérces, Budapest, für die Überlassung einer Kopie seines BSBL-Computerprogrammes und für anregende Diskussionen.

Schrifttum

[1] Bérces, T., und J. Dombi: Int. J. Chem. Kinetics **12** (1980) 123, 183.
[2] Löser, U., K. Scherzer und R. Rohde: Z. Chem. **21** (1981) 266.
[3] Scherzer, K., K. Lohse und U. Löser: Z. phys. Chemie, Leipzig **264** (1983) 196.
[4] Johnston, H. S.: Gas Phase Reaction Rate Theory. New York: Ronald Press 1966.
[5] Pauling, L.: J. Amer. Chem. Soc. **69** (1947) 542.
[6] Zavitsas, A. A.: J. Amer. Chem. Soc. **94** (1972) 2779.
[7] Zavitsas, A. A., und A. A. Melikian: J. Amer. Chem. Soc. **97** (1975) 2757.
[8] Alfassi, Z. B., und S. W. Benson: Int. J. Chem. Kinetics **5** (1973) 879.
[9] Herschbach, D. R., H. S. Johnston und D. Rapp: J. Chem. Phys. **31** (1959) 1652.
[10] Bérces, T.: React. Kinet. Catal. Letters **7** (1977) 379.
[11] Shimanouchi, T.: Tables of Molecular Vibrational Frequencies. NSRDS-NBS **39** (1972).
[12] Snyder, R. G., und J. H. Schachtschneider: Spectrochim. Acta **21** (1965) 169.
[13] Edelson, D., und D. L. Allara: Int. J. Chem. Kinetics **12** (1980) 605.
[14] Kondratiev, V. N.: Konstanty skorosti gazofaznych reaktsii. Moskva: Isd. Nauka 1971.
[15] Mellottee, H., J. T. de Maleissye und R. Delbourgo: Bull. Soc. Chim. Fr. **1969**, 2652.
[16] Kerr, J. A., und M. J. Parsonage: Evaluated Kinetic Data on Gas Phase Hydrogen Transfer Reactions of Methyl Radicals. London: Butterworth 1976.
[17] Trotman-Dickenson, A. F., und G. S. Milne: Tables of Bimolecular Gas Reactions. NSRDS-NBS **9** (1967).
[18] Ratajczak, E., und A. F. Trotman-Dickenson: Supplementary Tables of Bimolecular Gas Reactions. Cardiff: UWIST 1969.
[19] Pak Songho: Analytische und kinetische Untersuchung der Reaktion von Allylradikalen mit Aldehyden. Dissertation, Merseburg 1985.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · 270 (1989) 2 · S. 246–256

Technical University, Faculty of Nuclear Science and Physical Engineering, Prague (Czechoslovakia)

Some Results of the Study of the Two-Component Oxide Catalysts Tested by Hydrogen Peroxide Decomposition

By **V. Múčka**[1]

With 5 Figures and 4 Tables

(Received 2nd February 1987; in rev. version 23rd April 1987)

Summary

Some general results of investigation of the two-component oxide catalysts performed in the last ten years are presented in this paper. Based on them it may be generally stated that the catalytic activity of the oxide catalysts seems to be in a qualitative relation with the oxidation state of surface atoms of the catalyst. It has been found that the character of the changes in specific catalytic activity is qualitatively the same as of the changes in oxidation ability of the surface area unit of investigated catalysts. Four basic types of dependence of these two quantities on the composition of the catalysts were found.

1. Introduction

The results of many studies indicate that one of the most important factor influencing the activity of oxide catalysts is the oxidation state of their surface atoms. For instance, it was found [1] that the oxidation state of manganese in the manganese oxide determines the catalytic activity of the oxide. In line with this result lie also the examinations of some other oxides such as chromium oxide [2], lead oxide [3], cobalt oxide, nickel oxide or iron oxide [4] where the ions in different oxidation state play an important role. The same situation was found in the case of metalic catalysts on the surface of which creates the oxide layer in the course of the reaction [5]. According to Roy [6] the ratio of two different oxidation states of the ions, which from one is able to oxidize the hydrogen peroxide and the other is able to reduce them [7], determines the catalytic activity of the oxides. The varying oxidation state of the active component of catalysts seems to be an important factor also in the case of the more-component catalysts (e.g. iron-chromium [8] catalyst which in probably the Fe^{2+}–Fe^{3+} and Cr^{6+}–Cr^{3+} ion pairs are important for its catalytic activity).

With a view to find a relation between the oxidation state and the catalytic activity, 18 various two-component oxide catalysts with different composition were studied in the last ten years. Some physico-chemical properties, particularly the surface oxidation ability, were measured and all the catalysts were tested by means of the hydrogen peroxide decomposition in a water solution. This paper generalizes the individual results obtained and published in earlier papers [9–25].

[1] V. Múčka, Technical University, Faculty of Nuclear Science and Physical Engineering, 11519 Prague 1, Czechoslovakia.

2. Experimental

The mixed catalysts were prepared by calcination of mixed salts in different mutual ratio. The chemicals used were reagent grade purity. All the systems studied and the manner of their preparation are clar arranged in Table I (more detailed see papers [9–25]).

The specific surface area of all samples was determined by low-temperature ($N_{2(l)}$) adsorption of nitrogen. The surface oxidation ability of catalysts, formally expressed as an amount of the chemisorbed oxygen O^{2-}, was determined by iodometric titration after WELLER and VOLTZ [26]. The crystallographic structure, including the coherent regions sizes, of all catalysts was determined by X-ray diffraction with the accuracy of the order of some percents. The catalytic activity of all samples was tested by means of the measurements of the oxygen evolution rate in the course of the decomposition of an aqueous solution of hydrogen peroxide without stabilizer, mostly with the initial concentration of 1.2 mol × dm^{-3} (reagent grade purity) at constant various temperatures and at constant pressure. All measurements were performed with the catalysts stored several weeks or months in air at room temperature to reach an equilibrium between the components in catalyst and between the catalyst and the atmosphere. The amount of catalysts and their dispersity used was chosen so that the reaction rate was unaffected by transport phenomena (the sufficiently high value of the apparent

Table 1. Catalytic systems and the manner of their preparation

System	Precursor used	Precipitant	T_{cal} [°C]	t_{cal} [h]	Ref.
NiO–CdO	$Ni(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$	–	400	4	[15]
NiO–MgO	$Ni(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$	K_2CO_3	600	6	[14]
NiO–Mn_2O_3	$Ni(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$	–	540	4	[17]
NiO–MoO_3	$Ni(NO_3)_2$, MoO_3 in NH_4OH	–	430	2	[18]
NiO–U_3O_8	$Ni(NO_3)_2$, $UO_2(NO_3)_2$	–	800	4	[19]
NiO–Cr_2O_3	$Ni(NO_3)_2$, $Cr(NO_3)_3$	Na_2CO_3	380	9	[16]
NiO–V_2O_5	$Ni(NO_3)_2$, NH_4VO_3	–	400	4	[21]
NiO–Ag(I)	$Ni(NO_3)_2$, $AgNO_3$	K_2CO_3	250	0.5	[23]
NiO–Ag(II)	$Ni(NO_3)_2$, $AgNO_3$	K_2CO_3	500	0.5	[25]
NiO–ZnO(I)	$Ni(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$	K_2CO_3	400	6	[9]
NiO–ZnO(II)	$Ni(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$	–	400	6	[10]
NiO–CeO_2(I)	$Ni(NO_3)_2$, $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$	–	400	3	[22]
NiO–CeO_2(II)	$Ni(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$	–	400	3	[24]
NiO–CuO(I)	$NiCl_2$, $Cu(NO_3)_2$	K_2CO_3	400	4	[12]
NiO–CuO(II)	$Ni(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$	–	400	6	[10]
CuO–ZnO	$Cu(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$	–	350	4	[11]
Cr_2O_3–ZnO	$Cr(NO_3)_3$, $Zn(NO_3)_2$	Na_2CO_3	380	6	[13]
ZnO–CdO	$Zn(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$	–	400	3	[20]

T_{cal}, t_{cal} temperature and time of calcination, respectively

activation energy of the reaction was found in all cases). The reaction proceeding under these conditions was approximately of the first-order and the catalytic efficiency of all samples was expressed as a first-order rate constant referred to the specific surface area values of the catalysts (specific catalytic activity k_s).

3. Results

3.1. Physico-chemical Properties of the Oxide Catalysts

The chemical and structural analysis showed that a great many of all catalysts under study was composed above all from the oxides (with accuracy of the X-ray and chemical analysis). In some of them the third compound or phase was detected (Table 2).

The specific surface area nearly of each system studied was found depended notably, unmonotonously and quite differently on its composition.

Table 2. Presence of the third component or phase in the two-component catalytic systems

System	The third comp. (phase)	Remark
NiO–CdO	–	
NiO–MgO	amorphous carbonates	particularly at equal content of the both components
NiO–Mn_2O_3	MnO_2	the amount decreases with increasing content of NiO
NiO–MoO_3	$NiMoO_4$	in the range of 29–94 wt. % of MoO_3
NiO–U_3O_8	–	
NiO–Cr_2O_3	chromates (up to 4%)	particularly at equal content of the both components
NiO–V_2O_5	VO_2	increases with increasing content of V_2O_5
NiO–Ag(I)	Ag_2CO_3, Ag_2O, $NiCO_2$, $Ni(OH)_2$	the amount raises with increasing content of NiO
NiO–Ag(II)	–	
NiO–ZnO(I)	solid solution of ZnO in NiO	up to 30 wt. % of ZnO
NiO–ZnO(II)	solid solution of ZnO in NiO	up to 30 wt. % of ZnO
NiO–CeO_2(I)	–	
NiO–CeO_2(II)	–	
NiO–CuO(I)	amorphous carbonates	in the samples containing the following wt. % of CuO: 0.8, 50.1, 62.8
	matalic Cu	in pure CuO and in the sample containing 17.4 wt. % of CuO
NiO–CuO(II)	–	
CuO–ZnO	–	
Cr_2O_3–ZnO	chromates (10–20%)	in the whole range of composition
ZnO–CdO	–	

The oxidation ability of the surface area unit—specific oxidation ability (or the surface concentration of the ions in a specified oxidation state—quantity A)—was also found markedly depending on the composition of catalysts. However, there are, in this case, in spite of the specific surface area's dependence, only the following four types of the dependence:

1. A monotonic nonlinear dependence in the whole region of the catalysts composition.
2. A strong drop of the A quantity with increasing small amount (of the order units wt.%) of the second component in the catalyst.
3. A pronounced maximum observed in the range of approximately equal proportions of the two constituents.
4. Pronounced maxima in the range of excess (80–90 wt.%) of the first or/and of the second component.

The first type was found in the case of the NiO–MgO system (Fig. 1, curve 1) and in the NiO–CdO and the NiO–Mn_2O_3 catalysts. The second type seems to be typical of the NiO–MoO_3 system (Fig. 2, curve 1) and of some other catalysts (NiO–U_3O_8, NiO–V_2O_5, NiO–Ag(I), Cr_2O_3–ZnO, NiO–CeO_2(II)). The third and the fourth type of the dependence was found in the case of NiO–CuO(I) system (Fig. 3, curve 1) and of NiO–CeO_2(I, II) catalysts and the fourth one also in the case of NiO–Cr_2O_3 system. All the above mentioned types of the dependences under the question are clar shown for all the systems studied in Table 3 which from follows that even more types of the dependences under the question may occur at different composition of the one catalytic system (e.g. NiO–CeO_2(II) system).

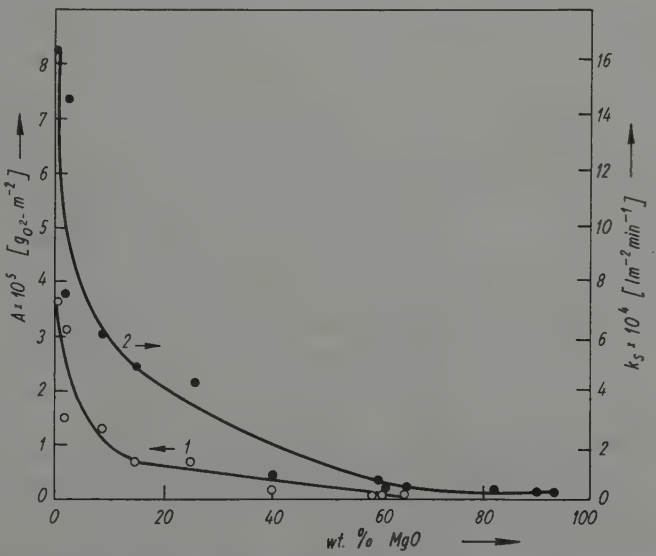


Fig. 1. Dependence of the specific oxidation ability A (1) and of the specific catalytic activity k_s (2) at 35°C on composition of the NiO-MgO catalysts

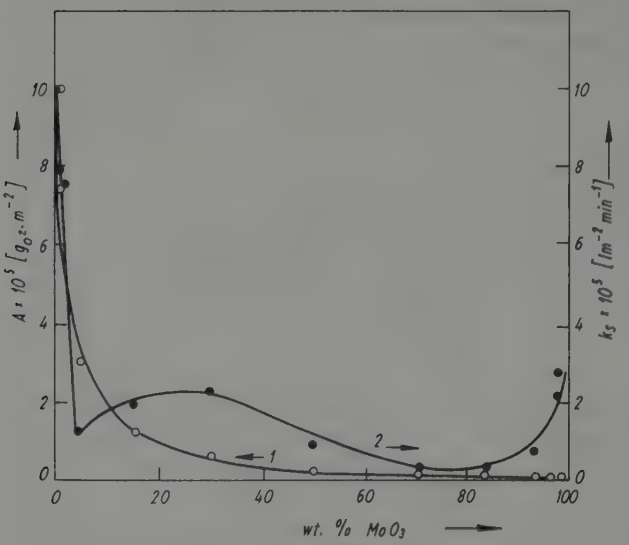


Fig. 2. The same dependence as in Fig. 1 for the NiO–MoO_3 catalysts

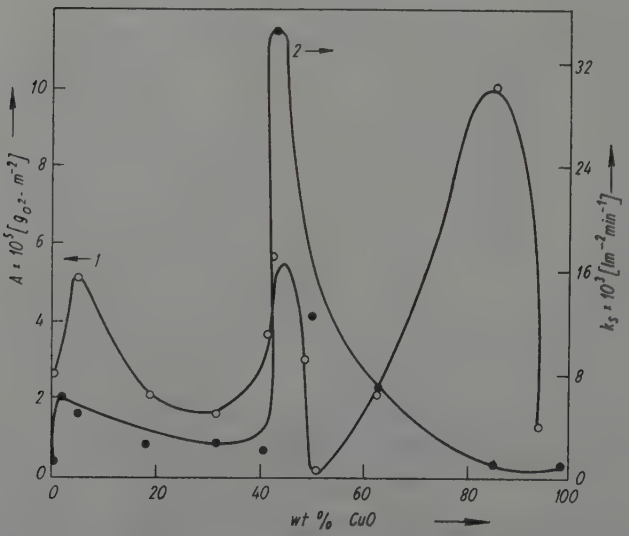


Fig. 3. The same dependence as in Fig. 1 for the NiO–CuO(I) catalysts

Table 3. Types of the dependence of the surface oxidation ability A on the two-component catalysts composition

Type of dependence catalyst	I	II	III	IV
NiO–CdO	/			
NiO–MgO	/			
NiO–Mn_2O_3	/			
NiO–MoO_3		/		
NiO–U_3O_8		/		
NiO–V_2O_5		/		
NiO–Ag(I)		/		
Cr_2O_3–ZnO		/		
NiO–CeO_2(II)		/	/	/
NiO–CeO_2(I)			/	/
NiO–CuO(I)			/	/
NiO–Cr_2O_3				/

I monotonic non-linear dependence in the whole range of the catalyst composition
II sharp decrease of the A quantity with increasing small content of the second component
III pronounced maximum of the dependence in the range of equal content of the both components
IV pronounced maxima of the dependence in the range of excess of the one or and of the second component of the catalyst

3.2. Catalytic Activity of the Oxide Catalysts

The specific catalytic activity of all systems studied depends on their composition in qualitatively identical manner as it was found in the case of the oxidation ability of the surface area unit (Table 4).

The first type of the dependence show the same systems as it was found in the case of oxidation ability i.e., NiO–MgO (Fig. 1, curve 2), NiO–CdO and NiO–Mn_2O_3 systems (Table 4). Also the second type of the dependence seems to be characteristic for the same catalysts as it was found in the case of surface oxidation ability; the following are the systems: NiO–MoO_3 (Fig. 2, curve 2), NiO–U_3O_8, NiO–Ag(I), Cr_2O_3–ZnO, NiO–CeO_2(II) (Table 4) (the catalytic activity of the NiO–V_2O_5 catalyst is complicated by the dissolving of the V_2O_5 oxide in the course of reaction). Besides, this type was also found in the case of CuO–ZnO, NiO–Ag(II) and NiO–ZnO(II) catalysts whose surface oxidation ability or was not measured (CuO–ZnO, NiO–ZnO(II)) or the concentration of the ions in a specified oxidation state was, by means of the method used, non-measurable (Ag^+-ions in the NiO–Ag(II) catalyst).

The third and the fourth type of the k_s dependences (Fig. 3, curve 2) were found at various systems studied (Table 4). The occurence of these types, however, does not correlate more to those of oxidation ability in the all cases studied (see, for example, the following systems in Tables 3 and 4: Cr_2O_3–ZnO, NiO–U_3O_8, NiO–MoO_3, NiO–Cr_2O_3, NiO–CeO_2(I)). Analogously to the oxidation ability, the different types of the k_s-dependence may occur at different composition range of the same catalytic system (Table 4), as it is shown in Fig. 4 (curve 1) for the NiO–ZnO(II) system.

Table 4. Types of the dependence of specific catalytic activity k_s on the two-component catalysts composition

Type of dependence catalyst	I	II	III	IV
NiO–CdO	/			
NiO–MgO	/			
NiO–Mn_2O_3	/			
NiO–Ag(I)		/		
NiO–Ag(II)		/	/	
CuO–ZnO		/	/	
NiO–ZnO(II)		/	/	/
Cr_2O_3–ZnO		/	/	/
NiO–CeO_2(II)		/	/	/
NiO–U_3O_8		/		/
NiO–MoO_3		/		/
NiO–Cr_2O_3			/	/
NiO–CuO(I)			/	/
NiO–CuO(II)			/	/
NiO–ZnO(I)			/	/
ZnO–CdO				/
NiO–CeO_2(I)				/

The designation of the dependences is the same as in Table 3.

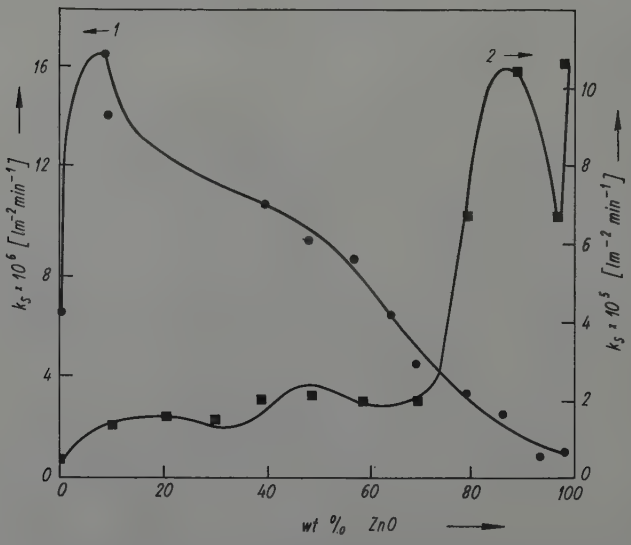


Fig. 4. Dependence of the specific catalytic activity k_s of the NiO–ZnO(I) (1) and (II) (2) systems at 20°C on their composition

4. Discussion

4.1 Relation of Catalytic Activity to some Physico-chemical Properties of the Systems Studied

The anomal values of the A and k_s quantities of the NiO–CuO(I) system (Fig. 3) do not correspond to the concentration regions which in a higher content of the amorphous carbonate or the metalic copper was observed (Table 2). Analogously, the amorphous carbonate has no essential effect on the physical and catalytic parameters measured in the case of the NiO–MgO catalyst (Fig. 1, Table 2). The same situation was found in the case of NiO–Cr_2O_3 catalysts containing the chromates, particularly at equal content of the both components, and showing the A and k_s extreme values in the regions with high content of one component (Tables 2–4). Finally, nickel molybdate presented in the NiO–MoO_3 system in the wider range of catalyst's composition 29–94 wt.% MoO_3 (Table 2) seems to be undetermining the catalytic properties of the catalyst (Fig. 2).

From the above mentioned results seems the third compound presented in the oxide catalysts does not determine directly the feature of the A and k_s values' dependences on the catalyst composition.

In the systems studied may create [27], during their preparation, spinel structures or solid solutions, as it was found in the NiO–ZnO catalysts (Table 2). The relation of the solid solution presented in the system to the values of the A and k_s quantities is, however, not clear. As it can be seen from Fig. 4 notable extremes of the k_s function can be observed at entirely other catalyst's composition as it would correspond to the creation of the solid solution. Irrespective of these circumstances, the influence of the solid solutions or spinel structures, presented in the systems at low concentrations, on the catalytic behaviour of the systems studied can not be fully eliminated.

Irrespective of these facts, it seems to be clear neither the surface oxidation ability nor the catalytic efficiency of the oxide catalysts are unambigously determined by the surface area values of the catalysts (a strong dependence of the both A and k_s quantities on the catalysts' composition) and nor by the size of coherent ranges of the phases occured in the catalysts.

The four same characteristic dependences of the both A and k_s quantities on the catalysts' composition (Tables 3, 4) manifest a qualitative connection of the catalytic activity of the oxide catalysts with their surface oxidation ability i.e., in other words, a connection with the oxidation state of active atoms on the catalyst surface. This finding is in line with a nowadays generally accepted conception [28] according to which the catalytic activity of the metal or of the oxide catalysts is determined, besides the other factors, by means of the oxidation state of the surface atoms.

Irrespective of this qualitative connection the linear relation between the A and k_s quantities was, however, found only at the NiO–MgO, NiO–CdO and NiO–Mn_2O_3 systems (Fig. 5) (except the range of a low A values) i.e., only in the case of the first type of the dependence above mentioned. That means some simple relation between

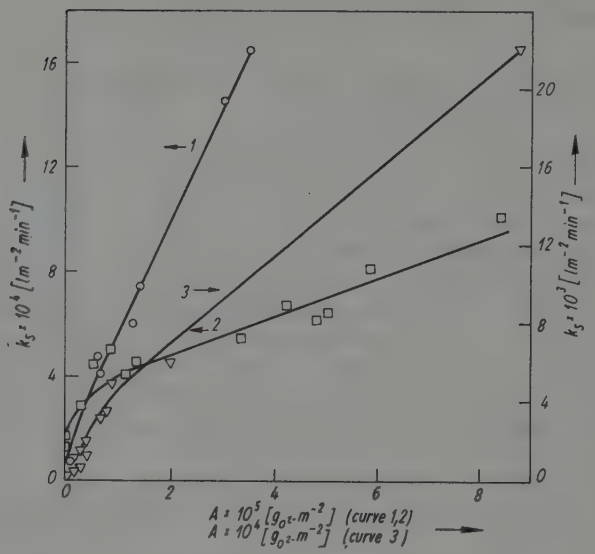


Fig. 5. Dependence of the specific catalytic activity k_s of the NiO–MgO (1), NiO–CdO (2) and NiO–Mn_2O_3 (3) systems at 35, 65 and 35°C, respectively, on their specific oxidation ability A

the catalytic sites and the ions in a definite oxidation state can not be expected at the most systems studied.

The results of our study unambigously confirmed the dependence of physical and catalytic properties of the two-component oxide catalysts on the nature of compounds used for their preparation (compare the dates in Tables 3 and 4 and in Fig. 4 for systems NiO–CeO_2, NiO–CuO and NiO–ZnO of different origin). Based on this observations it can be stated the creation and the properties of the surface catalytic layer of the final oxide catalysts may be influenced significantly by means of a feature of the precursors used.

4.2 Model Explanation of the Four Basic Types of the A and k_s Dependences on the Catalast's Composition

The mutual relation of the A and k_s values can be qualitatively explained based on the conception according to which the higher oxidation state of the surface ions, detected by means of iodometric titration (or by some other method), is connected with the acceptor dissociative chemisorption of oxygen proceeding on the ion-pairs in a lower oxidation state (donor adsorption sites) [29]. In spite of it, the catalytic reaction proceeds on the catalytic sites constituted from the ion-pairs which in the one

ion occurs in a lower and the second one in a higher oxidation state (principle of bivalent catalytic sites [30]). The general scheme of the H_2O_2 decomposition, based on this conception, is given in the last mentioned paper [30].

The both, adsorption and catalytic centres may be constituted from the same elements—so called simple centres—which are occured in the one-component catalyst or from different elements—so called mix centres acting, besides the simple ones, in a two-component catalysts. For instance, in the case of one-component catalyst (e.g. NiO) the oxygen chemisorption proceedes on the Ni^{2+}–Ni^{2+} adsorption centres that are transferred to the Ni^{3+}–Ni^{3+} complexes. The hydrogen peroxide decomposition proceeds on the Ni^{2+}–Ni^{3+} catalytic sites. In the case of the two-component catalysts (e.g. NiO–CeO_2) the adsorption centres may be composed from the Ni^{2+}–Ce^{3+} ion-pairs (that after the chemisorption are transferred to the Ni^{3+}–Ce^{4+} ions) and the Ni^{2+}–Ce^{4+} pairs may, besides the Ni^{2+}–Ni^{3+} or Ce^{3+}–Ce^{4+} pairs, act as the mixed catalytic sites.

Based on this model conception the four main above mentioned types (Table 3) of the both A and k_s dependences on the catalyst composition may be explained as follows: The first type means the surface concentration of the both adsorption and catalytic sites changes approximately in the same manner from the value of the one to the value of the other one-component catalyst if the catalyst's composition is changed. The second type of the dependences may be due to the mutual charge interaction between the two oxides (doping of the lower oxide (NiO) with the higher one (CeO_2) leads to a decreasing concentration of the ions in a higher oxidation state presented in the lower oxide (Ni^{3+}), and reversely). Owing to this action the oxidation ability of the lower oxide (surface concentration of the Ni^{3+} ions) falls sharply and the specific catalytic activity of the oxide may decrease too (drop of the surface concentration of the Ni^{2+}–Ni^{3+} catalytic sites). The decrease of the both A and k_s quantities must not be, of course, in a mutual quantitative correlation. The third type of dependences under the question may be due to the high concentration of the adsorption and catalytic centres owing to the large area of interphase in the system composed from equal parts of two phases of the two basic oxides. In this case, the adsorption and catalytic sites may be constituted, besides the two elements, from the charge defects (electron, hole) stabilized on the biographical defects of the interphase. Lastly, the fourth type of dependences may be explained by means of action of the above mentioned mixed adsorption and catalytic centres. The concentration of these, at first, grows up with increasing content of the second component in the catalyst and then, may be owing to the decreasing dispersity of the minor component of catalyst, decreases. Because of different feature of adsorption and catalytic mixed centres no correlation in the change of the A and k_s values can be generally expected in this case.

Owing to the fact that mainly the second and the fourth type of dependences requires the mutual interaction of the both basic components of catalyst it seems to be highly probable the creation of a solid solution or spinel structure in the system (even at low nondetected concentration) may help to this interaction or, in some cases, the creation of these structures may directly condition this interaction.

5. Conclusions

The following conclusions can be made from the systematic study of the two-component oxide catalysts:

1. The presence of the third compound in the two-component oxide catalysts seems to be not essential for the feature of the A and k_s dependences on their composition.
2. It was found the both oxidation ability and catalytic activity of the catalysts are changed if the catalysts' composition is varied by means of one from four characteristic manners.
3. The properties of the two-component oxide catalyst's seem to be significantly determined by the nature of the compounds used to their preparation.

6. References

[1] KANUNGO, S. B.: Catal. **58** (1979) 419.
[2] MIHAJLOVA, D., and A. ANDREEV: Izv. po Khimia **9** (1976) 265.
[3] VASILENKO, I. I.: Zh. Fiz. Khim. **55** (1981) 487.
[4] BURKSTEIN, R. H., V. S. VILINSKAJA, M. R. TARASEVIČ and N. G. BULAVINA: Reac. Kinet. Catal. Lett. **4** (1976) 159.
[5] VASILENKO, I. I.: Zh. Prikl. Khim. **53** (1980) 1457.
[6] ROY, C. B., and S. C. DAS: Ind. J. Chem. **13** (1975) 964.
[7] ARDON, M.: Oxygen, Benjamin, New York 1965, p. 91.
[8] PEEV, T. M., and K. S. KURTEV: Bulg. J. Phys. **6** (1979) 535.
[9] MÚČKA, V., and J. CABICAR: Collect. Czech. Chem. Commun. **40** (1975) 236.
[10] MÚČKA, V., J. CABICAR and A. MOTL: Collect. Czech. Chem. Commun. **40** (1975) 340.
[11] MÚČKA, V., and P. MALÝ: Collect. Czech. Chem. Commun. **41** (1976) 3679.
[12] MÚČKA, V.: Collect. Czech. Chem. Commun. **42** (1977) 391.
[13] MÚČKA, V., and J. KLUMPAR: Collect. Czech. Chem. Commun. **43** (1978) 557.
[14] MÚČKA, V.: Collect. Czech. Chem. Commun. **44** (1979) 1003.
[15] MÚČKA, V.: Collect. Czech. Chem. Commun. **44** (1979) 1015.
[16] MÚČKA, V., and R. SILBER: Collect. Czech. Chem. Commun. **44** (1979) 2882.
[17] MÚČKA, V.: Collect. Czech. Chem. Commun. **46** (1981) 1860.
[18] MÚČKA, V.: Collect. Czech. Chem. Commun. **46** (1981) 1876.
[19] MÚČKA, V.: Collect. Czech. Chem. Commun. **46** (1981) 1886.
[20] MÚČKA, V., and J. PÁVEK: Z. phys. Chemie (N.F.) **131** (1982) 217.
[21] MÚČKA, V.: Collect. Czech. Chem. Commun. **49** (1984) 1.
[22] MÚČKA, V.: Collect. Czech. Chem. Commun. **49** (1984) 14.
[23] MÚČKA, V., and R. SILBER: Collect. Czech. Chem. Commun. **49** (1984) 2222.
[24] MÚČKA, V.: Collect. Czech. Chem. Commun. **49** (1984) 2231.
[25] MÚČKA, V., and R. SILBER: Radiat. Phys. Chem. **26** (1985) 121.
[26] WELLER, S., and E. VOLTZ: J. Amer. Chem. Soc. **76** (1954) 4695.
[27] MEHANDIEV, D., E. ZHECHEVA and S. ANGELOV: Thermochim. Acta **95** (1985) 155.
[28] SOMORJAI, G. A.: 8th Int. Congr. on Catal., Berlin (West) 1984, Proceedings, Vol. 1, p. 132.
[29] NELSON, R. L., A. J. TENCH and B. J. HARMSWORTH: Trans. Farad. Soc. **65** (1967) 1427.
[30] MÚČKA, V.: Collect. Czech. Chem. Commun. **42** (1977) 2074.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · **270** (1989) 2 · S. 257–270

Sektion Biologie/Chemie der Pädagogischen Hochschule „N. K. Krupskaja" Halle-Köthen

Statistische Untersuchungen zwischen Substituentenkonstanten

VIII. Zur Natur und Additivität Taftscher E_S-Konstanten von C_nH_{2n+1}-Gruppen, 2. Teil[1]

Von **C.-R. Kramer**[2]

Mit 4 Abbildungen und 2 Tabellen (Eingegangen am 6. April 1987)

Summary

Basing on Taft's E_S constants, respectively analogous E_S' parameters of 45 C_nH_{2n+1}-alkyl groups the influence of the structure on the amount of E_S was investigated.

For parts of groups of the random sample exist between E_S constants and corresponding inductive substituent constants nearly simple linear relation with comparable slopes a_i, respectively A_i and absolute terms b_i, respectively B_i, which are determined by structure. Several approximation relations for b_i constants were derived with regard to sterically determined molecular parameters, for instance $\sigma_{\omega,\text{tert.}}$ constants, number of carbon atoms in position three or four of the substituent, molecular connectivity and steric parameters $\sum k'$, respectively $\sum k$. Comparison of the E_S constants, which were calculated by means of this structural model with corresponding data from literature yield a good agreement (r = 0.995–0,997). An essential cognition of this model is, that the present opinion on the steric nature of E_S constants is wrong, because all derived structural relations refer to a polar term, which can be described by Taft's inductive constants σ^* or their analogues, σ_ω. Striking is also, that these models refer, to two different structure determined subgroups in the group of the C_nH_{2n+1}-substituents. Disadvantageous for this model is, that the important substituents H and Me could not put in order in this system.

Einleitung

Die allgemein anerkannte Lehrmeinung zur Natur des „sterischen" Substituentenparameters E_S nach TAFT [2–6] beruht im wesentlichen auf Annahmen und Postulaten. So wurde aus dem Fakt, daß die Reaktionskonstante ϱ der Hammett-Gleichung für die nach einem mehrstufigen $A_{AC}2$-Mechanismus verlaufenden sauren Hydrolyse 3- und 4-substituierter Ethylbenzoate [4, S. 294) einen Wert nahe Null hat (ϱ = 0,14), der zu kritisierende Schluß gezogen, daß sich polare Einflüsse auf die Geschwindigkeit dieser Reaktion praktisch nicht auswirken [7]. Auf Grund dessen und unter Vernachlässigung möglicher Hyperkonjugationseffekte postulierte TAFT [7], daß die Größe $\lg\left(\frac{k_R}{k_0}\right)_A$ in der Definitionsgleichung (1) für die „sterischen" Substituentenparameter E_S, in der k_R und k_0 die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die saure Hydrolyse (A) substituierter Carbonsäureester bzw. Essigsäureester darstellen, auch für die saure

[1] 1. Teil siehe [1]

[2] Prof. Dr. sc. nat. CLAUS-RÜDIGER KRAMER, Sektion Biologie/Chemie der Pädagogischen Hochschule „N. K. Krupskaja" Halle-Köthen, PSF 763, Halle (Saale), DDR-4002

Hydrolyse aliphatischer Ester nur durch den sterischen Effekt des Substituenten R bestimmt wird.

$$\lg\left(\frac{k_R}{k_0}\right)_A = E_S. \tag{1}$$

Darüber hinaus ist auch die von TAFT vorgeschlagene und genutzte Methode zur Bestimmung seiner E_S-Werte aus den Geschwindigkeitsdaten k_R und k_0 der alkalischen Hydrolyse (B) und induktiven Substituentenparameter σ^* gemäß Gl. (2), die auf der fundamentalen Annahme beruht, daß die sterischen Effekte bei der alkalischen und sauren Esterhydrolyse übereinstimmen, nicht ohne Kritik geblieben [4, 5, 8].

$$E_S = \lg\left(\frac{k_R}{k_0}\right)_B - 2{,}48\sigma. \tag{2}$$

Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß der Nachweis der sterischen Natur und der innere Strukturzusammenhang bzw. die Additivität von E_S bisher nicht zufriedenstellend gelungen ist.

FUJITA u. Mitarb. [9] fanden für 37 Substituenten den Strukturzusammenhang gemäß Gl. (3), der auf Grund des guten Korrelationskoeffizienten von 0,925 als Additivitätsnachweis dienen könnte. Es ist aber einschränkend festzustellen, daß die unterschiedlichen Konstanten a, b und c in Gl. (3) an eine Rangordnung der Substituenten und an die vorgegebene Stichprobe gebunden sind.

$$E_S(\mathrm{CR_1R_2R_3}) = aE_S(R_1) + bE_S(R_2) + cE_S(R_3) + d. \tag{3}$$

Auch die Versuche von PANAYE u. Mitarb. [10], die Natur analoger E'_S-Daten [11] mit Hilfe der Topologie zu deuten bzw. von DUBOIS u. Mitarb. [12], die Additivität der E'_S-Parameter aus der Konformation der Alkylgruppen und mittels Regeln zur Bestimmung sterisch aktiver und inaktiver Stellen in den Alkylgruppen abzuleiten, ergaben keine befriedigenden Lösungen.

In gleicher Weise stellt die in einer früheren Arbeit [1] vorgeschlagene Methode zur Abschätzung von E_S-Werten aus additiven Molekülfragmentkonstanten F_S bzw. f_S, die nur die Additivität der „sterischen" Effekte von Molekülfragmentteilen sekundärer und tertiärer Alkylgruppen entsprechend den Gln. (4) bis (4.2) erklärt, trotz guter Korrelationsergebnisse ($r = 0{,}984 - 0{,}995$) nur ein grobes Näherungsmodell dar.

$$E_S = -aF_S + b, \tag{4}$$

$$F_S(\mathrm{CH}X_1X_2) = \sum f_S = f_{S(-\mathrm{CH}<)} + f_S(X_1) + f_S(X_2), \tag{4.1}$$

$$F_S(\mathrm{C}X_1X_2X_3) = f_{S(-\mathrm{C})<} + f_S(X_1) + f_S(X_2) + f_S(X_3). \tag{4.2}$$

MURRAY [13], der mögliche Zusammenhänge zwischen den E_S-Konstanten und der molekularen Konnektivität χ nach RANDIC [14] untersuchte und die E_S-Daten von aliphatischen Kohlenwasserstoffgruppen mit verschieden definierten $^m\chi$-Daten einfach und multipel korrelierte, fand zwar statistisch gesicherte Zusammenhänge, aber auch

hier verdeutlichen beispielsweise die relativ großen Unterschiede und die verschiedenen Vorzeichen der Konstanten in Gl. (5), daß ihr physikalischer Aussagewert nur gering zu bewerten ist.

$$E_S = -0{,}544^2\chi - 1{,}40^3\chi + 1{,}09^4\chi + 0{,}40 \qquad (5)$$

$$n = 19 \qquad r = 0{,}961 \qquad s = 0{,}460.$$

Auf Grund der großen Bedeutung sterischer Substituentenparameter für quantitative Struktur-(Re-) Aktivitäts-Analysen und deren nachfolgende Interpretationen sind die Aufklärung der physikalischen Natur und des inneren Strukturzusammenhanges des Taftschen „sterischen" Substituentenparameters E_S um so dringlicher.

Ziel der Arbeit ist es, an Hand der auf einer Stichprobe von 45 gesättigten Kohlenwasserstoffsubstituenten basierenden Untersuchungsergebnisse zur Aufklärung der Natur der Taftschen E_S-Parameter beizutragen und mathematische Ausdrücke als möglichen Nachweis der inneren Struktureinheit von E_S abzuleiten und zu diskutieren.

Ergebnisse und Diskussion

Der Aussagewert von Modellen zur Beschreibung der Natur bzw. des inneren Strukturzusammenhanges eines Molekülparameters wie E_S nach TAFT ist von der Stichprobengröße verfügbarer experimenteller Daten und der Einheitlichkeit der Stichprobe hinsichtlich möglicher Zusatzeffekte abhängig. So weisen Untersuchungen zur Weiterleitung polarer Effekte über CH_2-Brückengruppen bei aliphatischen Substituenten auf zwei strukturdeterminierte Qualitäten hin, die Anlaß zu unterschiedlichen Interpretationen besonders zur Natur der induktiven Alkylsubstituentenkonstanten nach TAFT waren [15–19]. Da die nachfolgend beschriebenen Modelle zur Natur der E_S-Konstanten auf induktive Anteile weisen, ist in Analogie anzunehmen, daß sich auch die innere Strukturiertheit des E_S-Parameters bei C_nH_{2n+1}-Gruppen, die nur σ-Elektronen enthalten, und bei Substituenten mit n- und/oder π-Elektronen in zwei oder mehreren qualitativen Formen widerspiegelt und deshalb eine getrennte Betrachtung erfordert. Eine Beschränkung auf C_nH_{2n+1}-Gruppen als eine für die Untersuchungen geeignete Substituentenstichprobe ist neben den zu erwartenden stark eingeschränkten Wechselwirkungsmöglichkeiten auch dadurch gegeben, weil nur für diese Substituentengruppe eine genügend große Menge experimenteller Daten gemäß Tab. 1 verfügbar ist. Das für die Untersuchungen genutzte Datenmaterial konnte durch die Einbeziehung von E'_S-Werten nach MAC PHEE u. Mitarb. [11] entsprechend Tab. 1 erweitert werden.

$$E'_S = 0{,}9637E_S + 0{,}0075 \qquad (6)$$

$$n = 20, \qquad r = 0{,}999, \qquad s = 0{,}0471.$$

Ein Vergleich der Daten in Tab. 1 und Gl. (6) bestätigen, daß mit Ausnahmen von Nr. 30 und 31 zwischen E_S- und E'_S-Konstanten gute Übereinstimmung besteht. Die E'_S-Werte der Substituenten Nr. 30 und 31 sowie Nr. 29, 32, 34, 35, 38 bis 41 sind wahr-

Tabelle 1. Molekülparameter E_s nach TAFT bzw. analoger E_s'-Daten für die Beeinflussung der sauren Hydrolyse von Carbonsäureestern durch C_nH_{2n+1}-Alkylgruppen

Nr.	Substituent	E_S[1]	E_S'[2]	Nr.	Substituent	E_S[1]	E_S'[2]	$E_{S,\text{korr.}}'$[3]
1	H	1,24	1,12	23	$CHEtPr^n$		−2,00	
2	Me[4]	0	0	24	$CHEtPr^i$		−3,23	
3	Et[4]	−0,07	−0,08	25	CMe_2Pr^i		−3,54	
4	Pr^n[4]	−0,36	−0,31	26	$CHMeCH_2Bu^t$	−1,85	−1,81	
5	Pr^i[4]	−0,47	−0,48	27	$CHEtBu^n$		−2,03	
6	Bu^n[4]	−0,39	−0,31	28	$CHPr_2^n$	−2,11	−2,03	
7	CH_2Pr^i	−0,93	−0,93	29	$CHPr_2^i$		−5,01	−3,857
8	CHMeEt	−1,13	−1,00	30	CMe_2Bu^t	−3,90	−5,40	−4,157
9	Bu^t[4]	−1,54	−1,43	31	CEt_3	−3,80	−5,29	−4,073
10	Am^n[4]	−0,40	−0,31	32	$CHPr^iBu^t$		−6,53	−4,449[5]
11	$C_2H_4Pr^i$	−0,38	−0,32	33	$CMe_2CH_2Bu^t$	−2,57	−2,48	
12	$CH_2CHMeEt$	−0,97		34	$CMePr_2^i$		−7,38	−5,029[5]
13	CH_2Bu^t	−1,74	−1,63	35	CEt_2Pr^i		−6,20	−4,773
14	$CHMePr^n$		−1,03	36	$CHBu_2^n$		−2,08	
15	$CHMePr^i$		−2,00	37	$CH(CH_2Pr^i)_2$	−2,47	−2,38	
16	$CHEt_2$	−1,98	−2,00	38	$CHBu_2^t$		−6,94	−5,342
17	CMe_2Et		−2,28	39	$CMePr^iBu^t$		−7,56	−5,819
18	$C_3H_6Pr^i$	−0,36		40	CEt_2Bu^t		−7,21	−5,550
19	$C_2H_4Bu^t$	−0,34	−0,33	41	$CEtPr_2^i$		−7,38	−5,681
20	CH_2CMe_2Et	−1,74		42	$CEtPr^iBu^t$		−6,62	
21	$CHMeBu^n$		−1,06	43	CPr_3^i		−6,73	
22	$CHMeBu^t$	−3,33	−3,21	44	$CH(CH_2Bu^t)_2$	−3,18	−3,06	
				45	$CMeBu^tCH_2Bu^t$	−4,00		

[1] Daten nach [2, 6, 11, 13, 20].

[2] E_S'-Daten nach MAC PHEE [11].

[3] korrigierte E_S'-Werte gemäß $E_{S,\text{korr.}}' = 0{,}76977E_S'$.

[4] Me = Methyl, Et = Ethyl, Pr = Propyl, Bu = Butyl, Am = Amyl, n = normal, i = iso, t = tertiär.

[5] korrigierte E_S'-Werte gemäß $E_{S.\text{korr.}}' = 0{,}6814E_S'$.

scheinlich betragsmäßig zu groß und wurden entsprechend der in Tab. 1 angegebenen Weise korrigiert.

Grundlage für mehrere modifizierte Formen eines leistungsfähigen Modells zur Beschreibung der Natur und inneren Strukturiertheit der E_S-Parameter gesättigter Kohlenwasserstoffsubstituenten ist der in Abb. 1 illustrierte komplexe Zusammenhang zwischen den E_S-Daten und induktiven Substituentenkonstanten σ_ω, die den Taftschen σ^*-Konstanten analog sind und die für C_nH_{2n+1}-Gruppen leicht berechnet werden können [15, 21].

In Abb. 1 lassen sich für zwei strukturverwandte Teilgruppen der C_nH_{2n+1}-Substituenten analoge doppeltlineare Zusammenhänge zwischen E_S und σ_ω entsprechend den Gln. (7.1.1) und (8.1.1) unterscheiden.

$$E_S = a_i\sigma_\omega + b_i, \tag{7.1.1}$$

$$E_S = A_i\sigma_\omega + B_i. \tag{8.1.1}$$

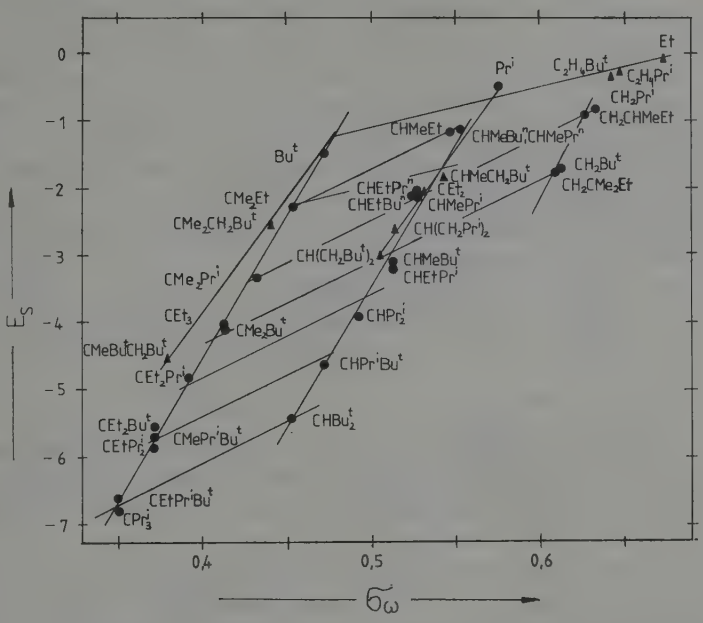


Abb. 1. Beziehungen zwischen Taftschen E_S-Konstanten und den σ^*-Werten analogen induktiven σ_ω-Daten nach [15, 21] bei C_nH_{2n+1}-Substituenten.
(▲—▲—▲ Graphen für Substituenten der ersten Teilgruppe,
●—●—● Graphen für Substituenten der zweiten Teilgruppe)

Zu einer ersten Teilgruppe zählen mit Ausnahme der Methylgruppe alle *n*-Alkylgruppen, alle Substituenten gemäß CH_nMe_{3-n} ($n = 0, 1, 2$), die über Kohlenstoffketten mit zwei Kohlenstoffatomen verfügen, und alle Substituenten mit β-CH_2-Brücken entsprechend der allgemeinen Form $CR_n(CH_2R')_{3-n}$ ($n = 0, 1, 2$) in der R für Wasserstoff-(H), Methyl-(Me), Ethyl-(Et), iso-Prophyl-(Pr^i), tert-Butyl-(Bu^t) oder andere Kohlenwasserstofffragmente und R' für Pr^i-, Bu^t bzw. andere größere sekundäre oder tertiäre Molekülfragmente stehen.

Eine zweite Teilgruppe bilden bei Beachtung der Strukturbedingung $\sum k \geqq 3$, wobei den Fragmenten H, Me, Et, Pr^i und Bu^t die k-Werte 0, 1, 2, 3 und 4 zugeordnet werden, alle Substituenten der allgemeinen Form $CH_nMe_mR_{3-(m+n)}$ ($n = 0, 1, 2$; $m = 0, 1, 2, 3$), in der R ein Et-, Pr^i-, Bu^t- oder ein anderes größeres Fragment darstellt.

Erste Näherungen des Modells bestehen definitionsgemäß darin, daß die Anstiege a_1 und a_2 des induktiven Terms $a_1\sigma_\omega$ in Gl. (7.1.1) für Strukturfolgen CH_2R, CHMeR und CMe_2R bzw. CHRR' und CMeRR' usw. (R, R' = Me, Et, Pr^i, Bu^t, CH_2Pr^i, CH_2Bu^t usw.) innerhalb der ersten und zweiten Teilgruppe der Alkylsubstituenten konstant 6,15 bzw. 12,30 betragen. Der b_i-Term in Gl. (7.1.1) ist, wie gezeigt wird, sterischer Natur.

Andererseits weist Abb. 1 auch darauf hin, daß in Näherung als Modell für die Natur der E_S-Parameter angenommen werden kann, daß für die drei Strukturstichproben CH_2R, CHR_2 und CR_3 (R = Me, Et, Pr^i, Bu^t, CH_2Pr^i, CH_2Bu^t usw.) innerhalb der beiden definierten Teilgruppen der Alkylsubstituenten analoge lineare Beziehungen Gl. (8.1.1) mit gleichen Anstiegen A_i vorliegen. Die B_i-Werte in Gl. (8.1.1), die signifikant mit der Anzahl der Wasserstoffatome am α-Kohlenstoffatom korrelieren wären dann im wesentlichen als Hyperkonjugationseffekte zu diskutieren.

Zum Nachweis der sterischen Natur des b_i-Terms in Gl. (7.1.1) können verschiedene Modellvorstellungen herangezogen werden.

So werden brauchbare Ergebnisse erzielt, wenn als sterische Strukturparameter die σ_ω-Daten der tertiären Vertreter der Strukturfolgen ($\sigma_{\omega,\text{tert.}}$) nach Gl. (7.1.2) bzw. Abb. 2 genutzt werden.

$$b_i = c\sigma_{\omega,\text{tert.}} + d_i. \tag{7.1.2}$$

Während als definierte Näherung die Anstiege c in Gl. (7.1.2) für beide Teilgruppen der Alkylsubstituenten (Graphen A und B in Abb. 2) gleich groß sind und 29,0233 betragen, findet man für beide Teilgruppen unterschiedliche d_i-Werte [Gln. (7.1) und (7.2)].

Durch Zusammenfassen der Gln. (7.1.1) und (7.1.2) erhält man als allgemeinen mathematischen Ausdruck Gl. (7) bzw. als deren Sonderfälle für die beiden definierten Teilgruppen Gl. (7.1) und Gl. (7.2):

$$E_S = a_i\sigma_\omega + c\sigma_{\omega,\text{tert.}} + d_i, \tag{7}$$

Teilgruppe 1

$$E_S = 6{,}15\sigma_\omega + 28{,}9726\sigma_{\omega,\text{tert.}} - 17{,}9691, \tag{7.1}$$

Teilgruppe 2

$$E_S = 12{,}30\sigma_\omega + 29{,}0743\sigma_{\omega,\text{tert.}} - 21{,}1560. \tag{7.2}$$

Die aus den Gln. (7) bis (7.2) ableitbare rein induktive Natur von E_S ist nur scheinbar, da die $\sigma_{\omega,\text{tert.}}$-Werte über Gl. (9) bzw. Gl. (9.1) mit der Anzahl der Kohlenstoffatome in 3- und 4-Position (n_3^C, n_4^C) als sterische Strukturparameter verknüpft sind und die b_i-Werte in Gl. (7.1.1) auch über Gl. (10.1.2) verfügbar sind.

$$\sigma_{\omega,\text{tert.}} = k(n_3^C + 0{,}2n_4^C)_{\text{tert.}} + \sigma_{\omega,\text{Bu}^t}, \tag{9}$$

$$\sigma_{\omega,\text{tert.}} = -0{,}020556(n_3^C + 0{,}2n_4^C)_{\text{tert.}} + 0{,}474, \tag{9.1}$$

$$b_i = m(n_3^C + 0{,}2n_4^C)_{\text{tert.}} + n_i. \tag{10.1.2}$$

Setzt man Gl. (10.1.2) in Gl. (7.1.1) ein, so erhält man den mit Gl. (7) korrespondierenden Ausdruck Gl. (10) bzw. für die beiden Teilgruppen der betrachteten Alkylsubstituenten die Gln. (10.1) und (10.2) als Spezialfälle von Gl. (10):

$$E_S = a_i\sigma_\omega + m(n_3^C + 0{,}2n_4^C)_{\text{tert.}} + n_i, \tag{10}$$

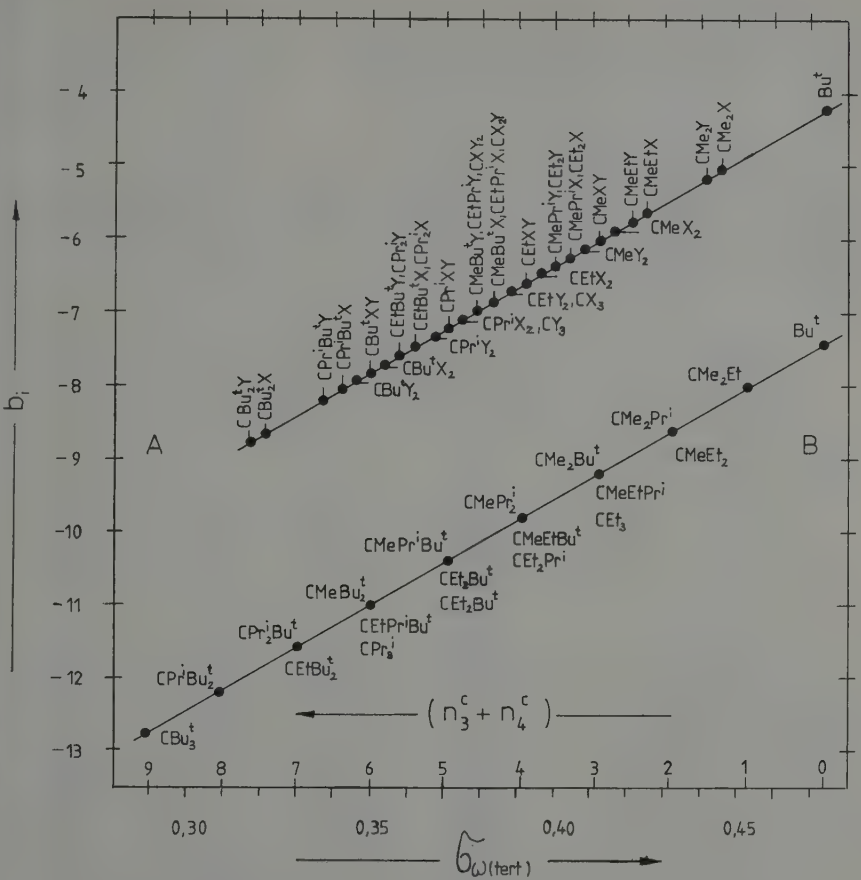


Abb. 2. Modellbeziehungen zwischen dem sterischen Term b_i in Gl. (7.1.2) und induktiven σ_ω-Werten bzw. der Summe der Anzahl der Kohlenstoffatome in 3er (n_3^C), 4er-Position (n_4^C) [$n_3^C \triangleq 5n_4^C$] tertiärer Alkylgruppen.
(A = Graph für Substituenten der ersten Teilgruppe [n-C_nH_{2n+1} ($n \geqq 2$), CH_nMe_{3-n} ($n = 0, 1, 2$), $CR_n(CH_2R')_{3-n}$ ($n = 0, 1, 2$)]
B = Graph für Substituenten der zweiten Teilgruppe
[$CH_nMe_mR_{3-(m+n)}$ ($n = 0, 1, 2$; $m = 0, 1, 2, 3$; $\sum k \geqq 3$)]

Teilgruppe 1

$$E_S = 6{,}15\sigma_\omega - 0{,}59877(n_3^C + 0{,}2n_4^C)_{tert.} - 4{,}2361, \tag{10.1}$$

Teilgruppe 2

$$E_S = 12{,}3\sigma_\omega - 0{,}59763n_{3,tert.}^C - 7{,}3748. \tag{10.2}$$

Ein Vergleich der nach den Gln. (7.1) und (7.2) bzw. (10.1) und (10.2) berechneten $E_{S,\text{calc.}}$-Werte (Tab. 2, Spalte 4) mit entsprechenden Literaturdaten (Tab. 2, Spalte 3) zeigt sehr gute Übereinstimmung [Gln. (7.3), (10.3)]:

$$E_{S,\text{Lit.}} = 0{,}9715\ E_{S,\text{calc.}} - 0{,}0464, \qquad (7{,}3,\ 10.3)$$

$$n = 43 \qquad r = 0{,}99589 \qquad s = 0{,}1803.$$

Der Hauptnachteil des beschriebenen Modells zur Natur und zur inneren Strukturiertheit Taftscher E_S-Konstanten besteht darin, daß die Substituenten H und Me nicht in dieses System eingeordnet werden können.

Tabelle 2. E_S-Konstanten von C_nH_{2n+1}-Substituenten

Nr.	Substituent	E_S[1]	$E_{S,\text{calc.}}$[2]	$E_{S,\text{calc.}}$[3]	$E_{S,\text{calc.}}$[4]
1	H	1,240[6]	–	–	–
2	Me[5]	0[6,7]	–	–	–
3	Et[5]	−0,080[7]	−0,091	−0,091	−0,091
4	Pr^n[5]	−0,060[6]	−0,220	−0,220	−0,220
5	Pr^i[5]	−0,470[6]	−0,706	−0,706	−0,706
6	Bu^n[5]	−0,390[6]	−0,245	−0,245	−0,245
7	CH_2Pr^i	−0,930[6,7]	−0,810	−0,860	−0,801
8	CHMeEt	−1,130[6]	−1,183	−1,183	−1,209
9	Bu^t[5]	−1,430[7]	−1,321	−1,321	−1,321
10	Am^n[5]	−0,400[6]	−0,251	−0,251	−0,251
11	$C_2H_4Pr^i$	−0,360[6]	−0,269	−0,269	−0,269
12	$CH_2CHMeEt$	−0,970[7]	−0,872	−0,922	−0,863
13	CH_2Bu^t	−1,630[7]	−1,650	−1,650	−1,610
14	$CHMePr^n$	−1,030[7]	−1,233	−1,233	−1,258
15	$CHMePr^i$	−2,000[7]	−2,040	−2,090	−2,031
16	$CHEt_2$	−2,000[7]	−2,040	−2,040	−2,091
17	CMe_2Et	−2,280[7]	−2,413	−2,413	−2,439
18	$C_3H_6Pr^i$	−0,360[6]	−0,257	−0,257	−0,257
19	$C_2H_4Bu^t$	−0,340[6]	−0,294	−0,294	−0,294
20	CH_2CMe_2Et	−1,740[6]	−1,699	−1,699	−1,660
21	$CHMeBu^n$	−1,060[7]	−1,245	−1,245	−1,270
22	$CHMeBu^t$	−3,210[7]	−2,880	−2,880	−2,840
23	$CHEtPr^n$	−2,000[7]	−2,102	−2,102	−2,152
24	$CHEtPr^i$	−3,230[7]	−2,880	−2,961	−2,925
25	CMe_2Pr^i	−3,540[7]	−3,342	−3,333	−3,273
26	$CHMeCH_2Bu^t$	−1,810[7]	−1,865	−1,865	−1,928
27	$CHEtBu^n$	−2,030[7]	−2,102	−2,102	−2,152
28	$CHPr^n_2$	−2,110[6]	−2,102	−2,102	−2,152
29	$CHPr^i_2$	−3,857[6]	−3,736	−3,869	−3,748
30	CMe_2Bu^t	−3,900[6]	−4,110	−4,110	−4,070
31	CEt_3	−3,800[6]	−4,110	−4,110	−4,110
32	$CHPr^iBu^t$	−4,449[9]	−4,576	−4,656	−4,557
33	$CMe_2CH_2Bu^t$	−2,570[6]	−2,480	−2,480	−2,543
34	$CMePr^i_2$	−5,029[9]	−4,979	−5,111	−4,990
35	CEt_2Pr^i	−4,773[8]	−4,979	−4,979	−5,030

Nr.	Substituent	E_S[1]	$E_{S,calc.}$[2]	$E_{S,calc.}$[3]	$E_{S,calc.}$[4]
36	$CHBu^n_2$	−2,080[7]	−2,163	−2,163	−2,214
37	$CH(CH_2Pr^i)_2$	−2,470[6]	−2,743	−2,784	−2,907
38	$CHBu^t_2$	−5,342[8]	−5,433	−5,433	−5,354
39	$CMePr^iBu^t$	−5,819[8]	−5,806	−5,886	−5,787
40	CEt_2Bu^t	−5,550[8]	−5,806	−5,806	−5,872
41	$CEtPr^i_2$	−5,681[8]	−5,806	−5,937	−5,872
42	$CEtPr^iBu^t$	−6,620[7]	−6,675	−6,726	−6,681
43	CPr^i_3	−6,730[7]	−6,675	−6,858	−6,706
44	$CH(CH_2Bu^t)_2$	−3,060[7]	−3,024	−3,024	−3,150
45	$CMeBu^tCH_2Bu^t$	−4,000[10]	−4,658	−4,633	−4,687

[1] Literatur-Daten [2, 6, 11, 13, 20], vgl. Tab. 1.
[2] Nach Gln. (7.1) und (7.2) bzw. nach Gln. (10.1) und (10.2) berechnete Daten.
[3] Calculierte E_S-Daten nach Gln. (12.1) und (12.2).
[4] Die E_S-Werte wurden nach Gln. (13.1) und (13.2) bestimmt.
[5] Me = Methyl, Et = Ethyl, Pr = Propyl, Bu = Butyl, Am = Amyl, n = normal, i = iso, t = tertiär.
[6] Taftsche E_S-Werte [2, 6, 11, 13, 20]; vgl. Tab. 1 Spalte 3 (E_S).
[7] E'_S-Daten nach MAC PHEE u. Mitarb. [11]; vgl. Tab. 1 Spalten 4 und 5 (E'_S).
[8] Korrigierte E'_S-Werte gemäß $E'_{S,korr.} = 0{,}76977E'_S$; s. Tab. 1.
[9] Korrigierte E'_S-Werte gemäß $E'_{S,korr.} = 0{,}6814E'_S$; s. Tab. 1.
[10] Daten nach [13].

Eine Verfeinerung des Modells ist auf der Basis des in Abb. 3 für eine ausgewählte Stichprobe sekundärer und tertiärer C_nH_{2n+1}-Substituenten dargestellten komplexen Zusammenhanges zwischen induktiven σ_ω-Konstanten und molekularen Konnektivitäten $\varkappa$ [14] möglich.

Der Abb. 3 ist zu entnehmen, daß für die Strukturfolge $Pr^i(CHMe_2)$, CHMeY und CHY_2 bzw. $Bu^t(CMe_3)$, CMe_2Y, $CMeY_2$ und CY_3 ($Y = CH_2Bu^t$) lineare Beziehungen gemäß Gl. (11.1) mit gleichen Anstiegen α- und β_i-Werten, die über Gl. (11.1.1) mit der Anzahl der Wasserstoffatome in 2-Position(n_2^H) verknüpft sind, bestehen.

$$\sigma_\omega = a_i\chi + \beta_i, \tag{11.1}$$

$$\beta_i = \gamma_i n_2^H + \delta_i. \tag{11.1.1}$$

Analoge Beziehungen findet man für entsprechende Strukturfolgen in denen Y durch X substituiert ist ($X = CH_2Pr^i$).

Des weiteren veranschaulicht Abb. 3 für die Substituentenstichproben der allgemeinen Formen CMe_3; CMe_2R; $CMeR_1R_2$; $CR_1R_2R_3$; CMe_2X; CMeRX und CMe_2Y; CMeRY und CR_1R_2X; CHMeR und CR_1R_2Y; CHR_1R_2 und $CMeX_2$; CMeXY und CRX_2; CRXY und CHMeX; CRY_2, CHRX und CHMeY; CX_3 und CHRY; CX_2Y; CXY_2 und CHX_2; CY_3 und CHXY sowie CHY_2 (R, R_1, R_2, R_3 = Et, Pr^i, Bu^t; X = CH_2Pr^i; Y = CH_2Bu^t), also Strukturfolgen, in denen mit R, R_1, R_2 bzw. R_3 die Anzahl der Methylgruppen in 3-Position variiert wird, in Näherung lineare

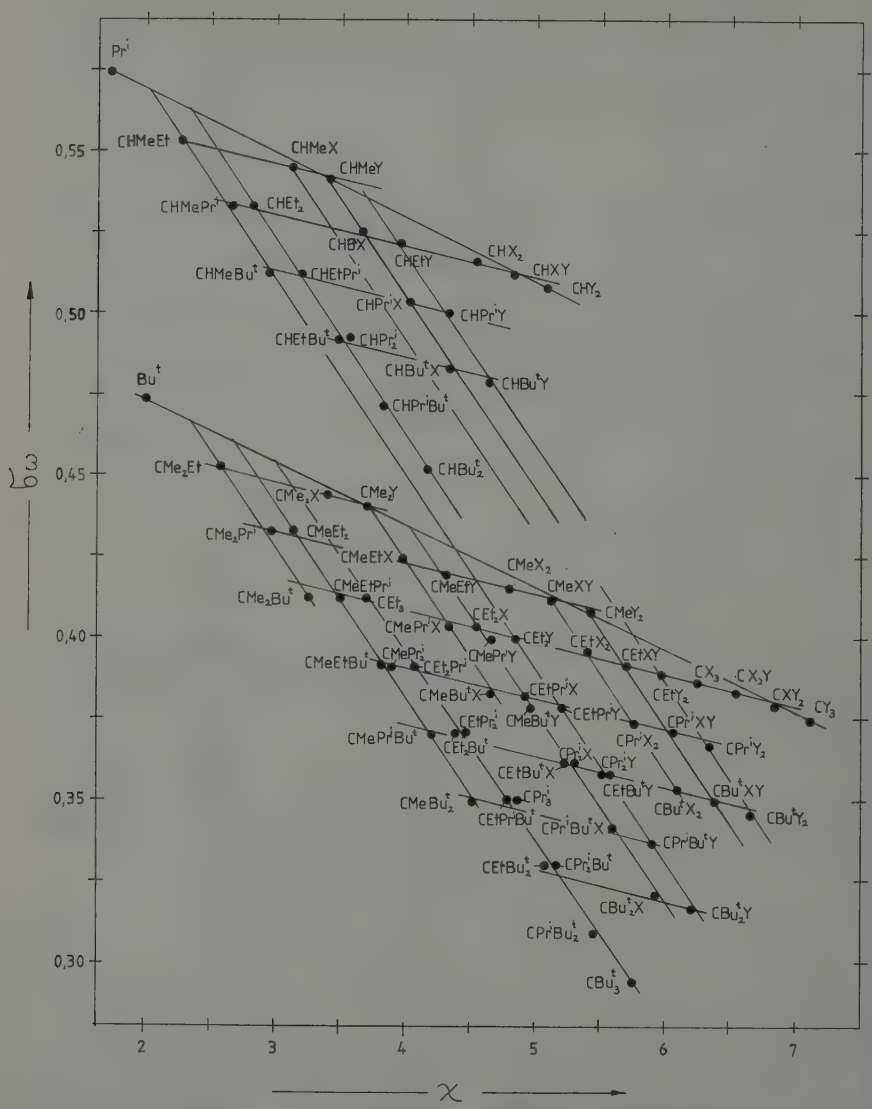


Abb. 3. Näherungsbeziehungen zwischen induktiven σ_ω-Parametern und molekularen Konnektivitäten sekundärer und tertiärer gesättigter Kohlenwasserstoffgruppen ($X = CH_2Pr^i$, $Y = CH_2Bu^t$)

Beziehungen entsprechend Gl. (11.2) mit gleichen Anstiegen ε und strukturdeterminierten ζ_i-Werten.

$$\sigma_\omega = \varepsilon\chi + \zeta_i. \tag{11.2}$$

Ordnet man den Strukturfragmenten am α-Kohlenstoffatom für die Folge H, Me, R, (R = Et, Pr^i, Bu^t) CH_2Pr^i und CH_2Bu^t die sterische Fragmentkonstanten k'' von 5, 0, 1, 4 und 5 zu, so kann der Term ζ_i, der Ausdruck des konstanten Strukturgerüstes ist, durch Gl. (11.2.1) beschrieben werden.

$$\zeta_i = \eta \sum k'' + \vartheta. \tag{11.2.1}$$

Auffällig ist, daß neben der Anzahl der Wasserstoffatome in 2-Position (n_2^H), die Anzahl der R-Gruppen (R = Et, Pr^i, Bu^t) in 2-Position (n_2^R), die Anzahl von CH_2-Brücken mit einem k'-Wert von zwei auch die Anzahl der Methylgruppen in 4-Position ($k' = 1$) im Term ζ_i von Bedeutung sind. Die Summe aller k'' bzw. k' können nach den Gln. (11.2.2) bis (11.2.4) bestimmt werden.

$$\sum k'' = 5n_2^H + \sum k' \tag{11.2.2}$$

$$\sum k'' = 5n_2^H + n_2^R + 2n_2^{CH_2} + n_4^{Me} \tag{11.2.3}$$

$$\sum k' = n_2^R + 2n_2^{CH_2} + n_4^{Me} \tag{11.2.4}$$

Schließlich illustriert Abb. 3 auch, daß für Strukturfolgen gleicher $\sum k$-Werte [Gl. (11.3.3)], wobei den Fragmenten H, Me, Et, CH_2Pr^i, CH_2Bu^t, Pr^i und Bu^t in 2-Position die k-Werte 0, 1, 2, 2, 2, 3 und 4 zugeordnet werden, in Näherung lineare Beziehungen gemäß Gl. (11.3) mit gleichen Anstiegen $\varkappa$ und λ_i-Werten, die nach den Gln. (11.3.1) bis (11.3.3) auch strukturdeterminiert sind, bestehen:

$$\sigma_\omega = \varkappa\chi + \lambda_i, \tag{11.3}$$

$$\lambda_i = \mu \sum k + \nu_i, \tag{11.3.1}$$

$$\nu_i = \pi n_2^H + \varrho, \tag{11.3.2}$$

$$\sum k = n_2^{Me} + 2n_2^{Et,CH_2Pr^i,CH_2Bu^t} + 3n_2^{Pr^i} + 4n_2^{Bu^t}. \tag{11.3.3}$$

Definiert man in Analogie zu den Zusammenhängen Gln. (11.2) bis (11.2.4) bzw. Gln. (11.3) bis (11.3.3) den sterischen Term b_i in Gl. (7.1.1) nach Gln. (12.1.2) oder (13.1.2), eine bildliche Darstellung für beide Substituentengruppen hierzu zeigt Abb. 4, so erhält man zwei weitere leistungsfähige Modellvarianten zur Beschreibung der Natur und inneren Strukturiertheit des E_S-Parameters:

$$b_i = p\chi_{tert.} + q \sum k' + r, \tag{12.1.2}$$

$$E_S = a_i\sigma_\omega + p\chi_{tert.} + q \sum k' + r, \tag{12}$$

Teilgruppe 1

$$E_S = 6{,}15\sigma_\omega - 1{,}729\,38\chi_{tert.} + 0{,}3851 \sum k' - 0{,}7690, \tag{12.1}$$

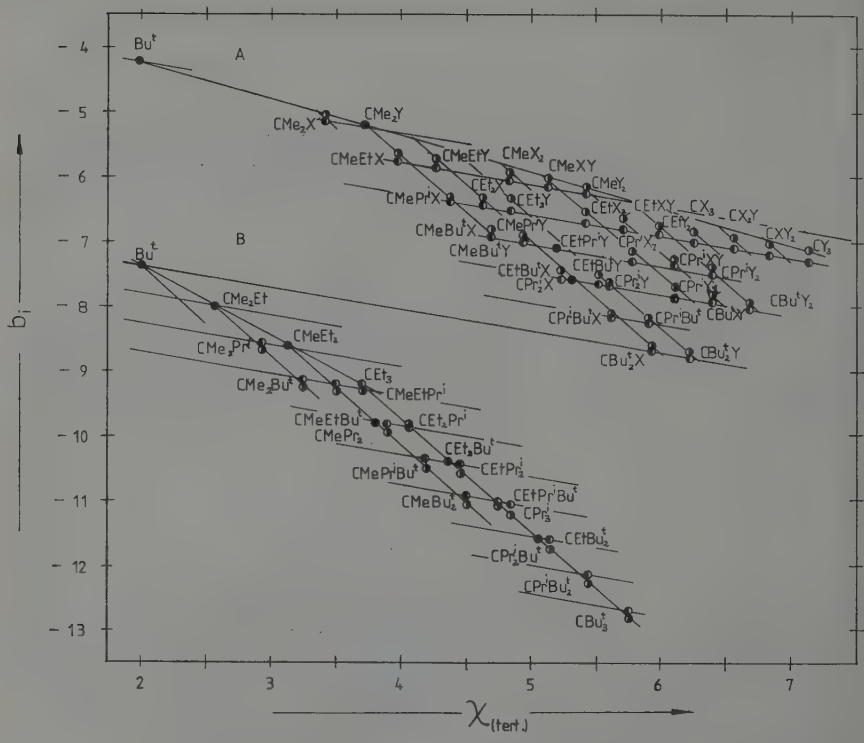


Abb. 4. Modellbeziehungen zwischen dem sterischen Term b_i (Gl. 7.1.2) und molekularen Konnektivitäten χ tertiärer gesättigter Kohlenwasserstoffgruppen (X = CH_2Pr^i, Y = CH_2Bu^t).
◑—◑, ●—● Zusammenhänge gemäß Gl. (12.1.2)
◐—◐, ●—● Zusammenhänge entsprechend Gl. (13.1.2)
A = Substituenten der ersten Teilgruppe, *B* = Substituenten der zweiten Teilgruppe

Teilgruppe 2

$$E_S = 12{,}30\sigma_\omega - 1{,}729\,38\chi_{\text{tert.}} + 0{,}3851 \sum k' - 3{,}9263, \tag{12.2}$$

$$b_i = u\chi_{\text{tert.}} + v \sum k + w, \tag{13.1.2}$$

$$E_S = a_i\sigma_\omega + u\chi_{\text{tert.}} + v \sum k + w, \tag{13}$$

Teilgruppe 1

$$E_S = 6{,}15\sigma_\omega - 0{,}334\,34\chi_{\text{tert.}} - 0{,}448\,382 \sum k - 2{,}2223, \tag{13.1}$$

Teilgruppe 2

$$E_S = 12{,}30\sigma_\omega - 0{,}334\,34\chi_{\text{tert.}} - 0{,}448\,38 \sum k - 5{,}360\,98. \tag{13.2}$$

Die Terme $\sum k'$ bzw. $\sum k$ in den Gln. (12) bis (12.2) bzw. (13) bis (13.2) sind über die Gln. (11.2.4) und (11.3.3) zugänglich. Auch die nach diesen Methoden berechneten E_S-Werte (Tab. 2, Spalten 5 und 6) zeigen gute Übereinstimmung mit entsprechenden Literaturwerten [Gln. (12.3) und (13.3)]:

$$E_{S,\text{Lit.}} = 0{,}9600 E_{S,\text{calc.}} - 0{,}0540, \tag{12.3}$$

$$n = 43, \quad r = 0{,}997, \quad s = 0{,}1765,$$

$$E_{S,\text{Lit.}} = 0{,}9690 E_{S,\text{calc.}} = 0{,}0368, \tag{13.3}$$

$$n = 43, \quad r = 0{,}995, \quad s = 0{,}1961.$$

Obwohl die vorgestellten Modelle Gln. (7), (10), (12) und (13) zur Natur und inneren Strukturiertheit leistungsfähiger sind als die bisher in der Literatur [1, 9, 11–13] beschriebenen, stellen sie nur Modifikationen eines Näherungsmodells dar, das einige Seiten der objektiven Realität widerzuspiegeln vermag. Als eine wesentliche Erkenntnis dieses Modells ist hervorzuheben, daß die bisherige Auffassung von der rein sterischen Natur der E_S-Konstanten aufgegeben werden muß, denn alle vorgestellten Strukturmodelle weisen auf einen induktiven Term, der durch die induktive Substituentenkonstanten σ^* nach TAFT oder deren Analoga σ_ω beschrieben werden kann. Auffällig ist auch, daß diese Modelle auf zwei zu differenzierende strukturdeterminierte Untergruppen innerhalb der C_nH_{2n+1}-Substituenten hinweisen. Der Nachteil dieses Modells, daß die wichtigen Substituenten H und Me sich nicht in dieses System einordnen lassen, soll Anlaß sein, dieses Näherungsmodell weiter zu verfeinern.

Schrifttum

[1] KRAMER, C.-R.: Z. phys. Chemie, Leipzig **263** (1982) 392.
[2] TAFT, R. W.: in M. S. NEWMAN, Steric Effects in Organic Chemistry. New York: Wiley 1956, Kap. 5, S. 587.
[3] PALM, V. A.: in Grundlagen der quantitativen Theorie organischer Reaktionen, Ed. G. HEUBLEIN, Berlin: Akademie-Verlag 1971.
[4] SCHWETLICK, K.: in Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen. Berlin: Deutscher Verlag der Wissenschaften 1971.
[5] FRANKE, R.: in Optimierungsmethoden in der Wirkstofforschung – Quantitative Struktur-Wirkungs-Analyse. Berlin: Akademie-Verlag 1980.
[6] SEYDEL, J. K., und K.-J. SCHAPER: in Chemische Struktur und biologische Aktivität von Wirkstoffen – Methoden der Quantitativen Struktur-Wirkungs-Analyse. Weinheim/New York: Verlag Chemie 1979.
[7] TAFT, R. W.: J. Amer. Chem. Soc. **74** (1952) 3120.
[8] SHORTER, J.: in Advances in Linear Free Energy Relationships. Ed. N. B. CHAPMAN, and J. SHORTER, London: Plenum Press 1972, S. 71.
[9] FUJITA, T., C. TAKAYAMA und M. NAKAJIMA: J. Org. Chem. **38** (1973) 1623.
[10] PANAYE, A., J. A. MAC PHEE und J.-E. DUBOIS: London: Tetrahedron **36** (1980) 759.
[11] MAC PHEE, J. A., A. PANAYE und J.-E. DUBOIS: London: Tetrahedron **34** (1978) 3553.
[12] DUBOIS, J.-E., J. A. MAC PHEE und A. PANAYE: London: Tetrahedron **36** (1980) 919.
[13] MURRAY, W. J.: J. Pharm. Sci. **66** (1977) 1352.
[14] RANDIC, M.: J. Amer. Chem. Soc. **97** (1975) 6609.

[15] KRAMER, C.-R.: Z. phys. Chemie, Leipzig **267** (1986) 277.
[16] RITCHIE, C. D.: J. Phys. Chem. **65** (1961) 2091.
[17] BROWN, T. L.: J. Amer. Chem. Soc. **81** (1959) 3229.
[18] CHARTON, M.: J. Amer. Chem. Soc. **97** (1975) 3691.
[19] CHARTON, M.: J. Amer. Chem. Soc. **99** (1977) 5687.
[20] TAFT, R. W.: J. Amer. Chem. Soc. **75** (1953) 4538.
[21] KRAMER, C.-R.: Z. phys. Chemie, Leipzig **267** (1986) 1077.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · **270** (1989) 2 · S. 271–281

Sektion Biologie/Chemie der Pädagogischen Hochschule „N. K. Krupskaja" Halle-Köthen

Statistische Untersuchungen zwischen Substituentenkonstanten

IX. Zur Natur und Additivität Taftscher E_S-Konstanten von C_nH_{2n+1}-Gruppen, 3. Teil[1]

Von **C.-R. Kramer**[2]

Mit 1 Abbildung und 3 Tabellen (Eingegangen am 15. April 1987)

Summary

Basing on 45 available E_S-respectively analogous E'_S data of C_nH_{2n+1}-substituents the additivity and the nature of E_S parameters were investigated.

Between E_S parameters and the sum of molecular connectivities χ and inductive constants σ_ω exist for parts of structural groups single linear relations with the same slope a_i and b_i constants, which are determined by structure. Starting from these results single linear relations to additive structure parameters $\sum k_i$ were found. The comparison of the calculated E_S constants with corresponding data from literature showed high significancy ($r = 0{,}9976$). It may be taken for granted, that Taft's E_S constants, respectively $E^{\omega}_{S,I}$ data are of steric-inductive nature. Further investigations confirm, that in the group of C_nH_{2n+1}-substituents are at least three different structure determined subgroups. The overall length of substituents and the presence of CH_2-bridge groups at the α-carbon atom are of great importance. This structural model of the nature of E_S has the advantage cover other models, because it is available without contradictions for all C_nH_{2n+1}-substituents.

Einleitung

Im zweiten Teil dieser Mitteilungsserie [1] zur Natur der „sterischen" Substituentenparameter E_S nach TAFT [2] wurde ein Näherungsmodell für die innere Strukturiertheit von E_S in vier Variationen gemäß den Gln. (1)–(1.4.1) vorgestellt:

$$E_S = a_i\sigma_\omega + b_i, \tag{1}$$

$$b_i = c\sigma_{\omega,\text{tert.}} + d_i, \tag{1.1}$$

$$b_i = m(n_3^c + 0{,}2n_4^c)\text{tert.} + n_i, \tag{1.2}$$

$$b_i = p\chi_{\text{tert.}} + q\sum k' + r_i, \tag{1.3}$$

$$\sum k' = n_2^R + 2n_2^{CH_2} + n_4^{Me}, \tag{1.3.1}$$

$$b_i = u\chi_{\text{tert.}} + v\sum k + w_i, \tag{1.4}$$

$$\sum k = n_2^{Me} + 2n_2^{Et,CH_2Pr^i,CH_2Bu^t} + 3n_2^{Pr^i} + 4n_2^{Bu^t}, \tag{1.4.1}$$

$$E_{S,\text{Lit.}} = 0{,}96683(\pm 0{,}00605)E_{S,\text{calc.}} - 0{,}04577(\pm 0{,}00862), \tag{2}$$

$$n = 43, \qquad r = 0{,}995\text{–}0{,}997, \qquad s = 0{,}1765\text{–}0{,}1961.$$

[1] 2. Teil siehe [1].

[2] Prof. Dr. sc. nat. CLAUS-RÜDIGER KRAMER, Sektion Biologie/Chemie der Pädagogischen Hochschule „N. K. Krupskaja Halle-Köthen, PSF 763, Halle (Saale), DDR-4002

Obwohl dieses Strukturmodell der E_S-Konstanten von C_nH_{2n+1}-Gruppen leistungsfähiger ist als die bisher in der Literatur beschriebenen [3–5], da, wie Gl. (2) illustriert, bessere Korrelationskoeffizienten im Bereich von 0,995 bis 0,997 für eine zu beachtende Stichprobe von 43 Substituenten gefunden wurden, kann es nicht befriedigen, daß sich gerade die wichtigen Substituenten H und Me nicht in dieses Struktursystem einordnen lassen. Trotzdem bestätigen die hohen Korrelationskoeffizienten in Gl. (2), daß dieses Modell zur Natur der E_S-Parameter von C_nH_{2n+1}-Gruppierungen bereits wesentliche Seiten der objektiven Realität widerzuspiegeln vermag. Von fundamentaler Bedeutung ist nach diesem Modell, daß die E_S-Parameter nicht, wie bisher angenommen, rein sterischer Natur sind, sondern nach Gl. (1) einen induktiven Anteil haben, der durch die induktive Substituentenkonstante σ_ω [9, 10] beschrieben werden kann. Gleichzeitig sind die induktiven Einflüsse a_i in Gl. (1) den sterischen Einflüssen b_t entgegengerichtet. Die b_i-Parameter, die entsprechend den Gln. (1.1)–(1.4.1) den summierten sterischen Einfluß beschreiben, enthalten mehrere Terme, wobei der molekularen Konnektivität χ nach RANDIC [11] und der Anzahl und Qualität der Fragmente (Me, Et, Pr^i, Bu^t usw.) sowie den CH_2-Brücken in 2-Position (entspricht der β-Position), deren summierter sterischer Einfluß $\sum k'$- bzw. $\sum k$ nach Gln. (1.3.1) bzw. (1.4.1) bestimmt werden kann, wahrscheinlich eine besondere Bedeutung zukommt. Als zweite wesentliche Erkenntnis konnte aus dem Modell Gln. (1)–(1.4.1) abgeleitet werden, daß innerhalb der C_nH_{2n+1}-Gruppen zwei Qualitäten mit verschiedenen a_i-, d_i-, n_i-, r_t- bzw. w_i-Daten in den Gln. (1), (1.1)–(1.4) zu unterscheiden sind. Als Strukturfragment zur Einordnung in eine der beiden Teilgruppen der Alkylsubstituenten kommt den —CH_2-Brücken in 2-Position eine besondere Rolle zu.

In Weiterführung unserer Untersuchungen zur Natur Taftscher E_S-Parameter [1, 2] wird in dieser Arbeit ein verbessertes, der Realität weitgehend angenähertes Modell zur inneren Strukturiertheit der „sterischen" Molekülparameter E_S [3] vorgestellt.

Ergebnisse und Diskussion

Die nachfolgend beschriebenen Ergebnisse zur Natur Taftscher E_S-Konstanten basieren auf einer Stichprobe von 45 verfügbaren E_S-Daten von C_nH_{2n+1}-Gruppen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die gleichen $E_{S,\mathrm{Lit.}}$-Werte gemäß den Tab. 1 bis 3 (letzte Spalte), die auch für die Untersuchungen des Modells [1] Gln. (1)–(1.4.1) herangezogen wurden, genutzt.

Ausgangspunkt für die Entwicklung eines verbesserten Modells zur inneren Strukturiertheit von E_S waren zwei Postulate, die auf empirischen Untersuchungen wie Korrelationen der E_S-Konstanten in Abhängigkeit von χ- und σ_ω-Werten der Substituenten und Erfahrungen bei der Ableitung des Strukturmodells Gln. (1)–(1.4.1) basieren.

Zum ersten konnte auf Grund der Voruntersuchungen angenommen werden, daß für die Strukturfolgen $CHMe_2$, CHMeZ, CHZ_2 und CMe_3, CMe_2Z, $CMeZ_2$ und CZ_3 (Z = X, Y; X = CH_2Pr^i; Y = CH_2Bu^t) das Prinzip der Linearität der freien Enthalpie (LFEB) in Form einer linearen Beziehung zwischen E_S und der Summe der molekularen Konnektivität und der induktiven Effekte der Substituenten ($\chi + \sigma_\omega$)

Tabelle 1. Zusammenstellung sterischer (χ, $\sum k_i$), induktiver (σ_ω) und sterisch-induktiver (E_S, $E_{S,I}^{\omega}$) Substituentenparameter für H und $CR_1R_2R_3$-Gruppen (R = H, Me, Et, Pr^i, Bu^t)[1]

Nr.	Substituent[2]	χ[3]	σ_ω[4]	$\sum k_i$[5]	$E_{S,calc.}$[6]	$E_{S,I}^{\omega}$[7]	$E_{S,Lit.}$[8]
1	H	0	1,264	−1	1,237	3,212	1,240
2	Me	1,000	0,774	−1	−0,059	4,508	0
3	Pr^i	1,732	0,574	1	−0,412	4,861	−0,47
4	CH_2Pr^i	2,270	0,633	3	−0,930	5,379	−0,93
5	CHMeEt	2,270	0,553	2	−1,226	5,675	−1,13
6	Bu^t	2,000	0,474	0	−1,338	5,787	−1,43
7	CH_2Bu^t	2,561	0,612	3	−1,616	6,065	−1,63
8	$CHMePr^i$	2,643	0,533	2	−2,123	6,572	−2,00
9	$CHEt_2$	2,808	0,533	3	−2,043	6,492	−2,00
10	CMe_2Et	2,561	0,453	1	−2,211	6,660	−2,28
11	$CHMeBu^t$	2,943	0,512	2	−2,832	7,281	−3,21
12	$CHEtPr^i$	3,181	0,512	3	−2,937	7,386	−3,23
13	CMe_2Pr^i	2,943	0,432	1	−3,128	7,577	−3,54
14	$CMeEt_2$	3,121	0,432	2	−3,081	7,530	
15	$CHEtBu^t$	3,481	0,492	3	−3,649	8,098	
16	$CHPr_2^i$	3,553	0,492	3	−3,832	8,281	−3,857
17	CMe_2Bu^t	3,250	0,412	1	−3,857	8,306	−3,900
18	$CMeEtPr^i$	3,504	0,412	2	−4,003	8,452	
19	CEt_3	3,682	0,412	3	−3,956	8,405	−3,80
20	$CHPr^iBu^t$	3,854	0,471	3	−4,543	8,992	−4,449
21	$CMeEtBu^t$	3,811	0,391	2	−4,730	9,179	
22	$CMePr_2^i$	3,887	0,391	2	−4,923	9,372	−5,029
23	CEt_2Pr^i	4,065	0,391	3	−4,876	9,325	−4,773
24	$CHBu_2^t$	4,155	0,451	3	−5,227	9,706	−5,342
25	$CMePr^iBu^t$	4,193	0,371	2	−5,650	10,099	−5,819
26	CEt_2Bu^t	4,371	0,371	3	−5,603	10,052	−5,55
27	$CEtPr_2^i$	4,447	0,371	3	−5,796	10,245	−5,681
28	$CMeBu_2^t$	4,500	0,350	2	−6,376	10,825	
29	$CEtPr^iBu^t$	4,754	0,350	3	−6,522	10,971	−6,62
30	CPr_3^i	4,830	0,350	3	−6,715	11,164	−6,730
31	$CEtBu_2^t$	5,061	0,330	3	−7,252	11,701	
32	$CPr_2^iBu^t$	5,137	0,330	3	−7,445	11,894	
33	$CPr^iBu_2^t$	5,443	0,309	3	−8,169	12,618	
34	CBu_3^t	5,750	0,289	3	−8,898	13,347	

[1] Die beiden n-Alkylsubstituenten Et und Pr^n mit einem α-β-C_2H_4-Fragment als Strukturbesonderheit stellen für diese Substituentengruppe Ausnahmen dar. Sie sind in die zweite Teilgruppe Tab. 2 einzuordnen.

[2] Me = Methyl, Et = Ethyl, Pr^i = iso-Propyl, Bu^t = tert.-Butyl.

[3] Molekulare Konnektivität nach RANDIC [11].

[4] Induktive den Taftschen σ^*-Daten analoge Substituentenkonstante nach [9, 10].

[5] Sterischer, additiver Term nach Gln. (4.1.2.1) und (4.1.2.2).

[6] Nach Gl. (4.1) berechnete E_S-Konstanten.

[7] Sterisch-indiktive Substituentenkonstante nach Gl. (6).

[8] Literaturdaten Tatscher E_S-Konstanten nach einer Zusammenstellung in [1].

Tabelle 2. Zusammenstellung sterischer ($\chi, \sum k_l$), induktiver (σ_ω) und sterisch-induktiver (E_S, $E_{S,I}^{\omega}$) Substituentenkonstanten für die n-Alkylgruppen Et und Pr^n sowie der C_nH_{2n+1}-Substituenten gemäß CR_nZ_{3-n}
(R = H, Me, Et, Pr^i, Bu^t; Z = CH_2Pr^i, CH_2Bu^t; n = 0, 1, 2)

Nr.	Substituent[1]	χ[2]	σ_ω[3]	$\sum k_l$[4]	$E_{S,calc.}$[5]	$E_{S,I}^{\omega}$[6]	$E_{S,Lit.}$[7]
35	Et	1,414	0,674	2	−0,047	4,496	−0,08
36	Pr^n	1,914	0,653	4	−0,320	4,769	−0,36
37	$C_2H_4Pr^i$	2,770	0,645	9	−0,357	4,806	−0,36
38	$C_2H_4Bu^t$	3,061	0,641	10	−0,581	5,030	−0,34
39	$CHMeCH_2Pr^i$	3,126	0,545	7	−1,443	5,892	
40	$CHMeCH_2Bu^t$	3,417	0,541	8	−1,667	6,116	−1,81
41	$CHEtCH_2Pr^i$	3,664	0,525	9	−1,788	6,237	
42	$CMe_2CH_2Pr^i$	3,416	0,445	5	−2,407	6,856	
43	$CHEtCH_2Bu^t$	3,954	0,521	10	−2,011	6,460	
44	$CHPr^iCH_2Pr^i$	4,037	0,504	9	−2,439	6,888	
45	$CMe_2CH_2Bu^t$	3,707	0,441	6	−2,632	7,081	−2,57
46	$CMeEtCH_2Pr^i$	3,977	0,425	7	−2,795	7,244	
47	$CHPr^iCH_2Bu^t$	4,327	0,500	10	−2,662	7,111	
48	$CHBu^tCH_2Pr^i$	4,337	0,483	9	−2,955	7,404	
49	$CH(CH_2Pr^i)_2$	4,520	0,516	12	−2,435	6,884	−2,470
50	$CMeEtCH_2Bu^t$	4,268	0,421	8	−3,019	7,468	
51	$CMePr^iCH_2Pr^i$	4,360	0,404	7	−3,464	7,913	
52	$CEt_2CH_2Pr^i$	4,538	0,404	9	−3,181	7,630	
53	$CHBu^tCH_2Bu^t$	4,628	0,479	10	−3,180	7,630	
54	$CHCH_2Pr^iCH_2Bu^t$	4,810	0,512	13	−2,658	7,107	
55	$CMePr^iCH_2Bu^t$	4,651	0,400	8	−3,689	8,138	
56	$CMeBu^tCH_2Pr^i$	4,667	0,383	7	−3,993	8,442	
57	$CMe(CH_2Pr^i)_2$	4,833	0,416	10	−3,442	7,891	
58	$CEt_2CH_2Bu^t$	4,828	0,400	10	−3,403	7,852	
59	$CEtPr^iCH_2Pr^i$	4,921	0,383	9	−3,850	8,299	
60	$CH(CH_2Bu^t)_2$	5,101	0,508	14	−2,882	7,331	−3,06
61	$CMeBu^tCH_2Bu^t$	4,957	0,379	8	−4,216	8,665	−4,00
62	$CMeCH_2Pr^iCH_2Bu^t$	5,124	0,412	11	−3,667	8,116	
63	$CEtPr^iCH_2Bu^t$	5,211	0,379	10	−4,073	8,522	
64	$CEtBu^tCH_2Pr^i$	5,227	0,362	9	−4,377	8,826	
65	$CPr^i_2CH_2Pr^i$	5,303	0,362	9	−4,518	8,967	
66	$CEt(CH_2Pr^i)_2$	5,394	0,396	12	−3,830	8,279	
67	$CMe(CH_2Bu^t)_2$	5,414	0,408	12	−3,889	8,338	
68	$CEtBu^tCH_2Bu^t$	5,518	0,358	10	−4,602	9,051	
69	$CPr^i_2CH_2Bu^t$	5,594	0,358	10	−4,742	9,191	
70	$CPr^iBu^tCH_2Pr^i$	5,610	0,342	9	−5,049	9,498	
71	$CEtCH_2Pr^iCH_2Bu^t$	5,684	0,392	13	−4,053	8,502	
72	$CPr^i(CH_2Pr^i)_2$	5,776	0,375	12	−4,498	8,947	
73	$CPr^iBu^tCH_2Bu^t$	5,901	0,337	10	−5,271	9,720	
74	$CBu^t_2CH_2Pr^i$	5,917	0,321	9	−5,578	10,027	
75	$CEt(CH_2Bu^t)_2$	5,975	0,388	14	−4,277	8,726	
76	$CPr^iCH_2Pr^iCH_2Bu^t$	6,067	0,371	13	−4,722	9,171	
77	$CBu^t(CH_2Pr^i)_2$	6,083	0,354	12	−5,027	9,476	
78	$C(CH_2Pr^i)_3$	6,250	0,387	15	−4,477	8,926	

Tabelle 2. (Fortsetzung)

Nr.	Substituent[1]	χ^2	σ_ω[3]	$\sum k_l$[4]	$E_{S,\text{calc.}}$[5]	$E_{S,I}^{\omega}$[6]	$E_{S,\text{Lit.}}$[7]
79	$CBu^t_2CH_2Bu^t$	6,207	0,317	10	−5,800	10,249	
80	$CPr^i(CH_2Bu^t)_2$	6,358	0,367	14	−4,946	9,395	
81	$CBu^tCH_2Pr^iCH_2Bu^t$	6,374	0,350	13	−5,251	9,700	
82	$C(CH_2Pr^i)_2CH_2Bu^t$	6,540	0,383	16	−4,700	9,149	
83	$CBu^t(CH_2Bu^t)_2$	6,664	0,346	14	−5,474	9,923	
84	$CCH_2Pr^i(CH_2Bu^t)_2$	6,831	0,379	17	−4,924	9,373	
85	$C(CH_2Bu^t)_3$	7,121	0,375	18	−5,147	9,596	

[1] Me = Methyl, Et = Ethyl, Pr^n = *n*-propyl, Pr^i = iso-Propyl, Bu^t = tert.-Butyl.
[2] Molekulare Konnektivität nach RANDIC [11].
[3] Induktive Substituentenkonstante nach [9, 10].
[4] Sterisch, additiver Term gemäß Gln. (4.1.2.3) und (4.1.2.4).
[5] Nach Gl. (4.2) berechnete E_S-Konstanten.
[6] Sterisch-induktive Substituentenkonstante nach Gl. (6).
[7] Literaturdaten Taftscher E_S-Werte nach einer Zusammenstellung in [1].

Tabelle 3. Zusammenstellung sterischer (χ, $\sum k_l$, $n^{CH_2}_{Zusatz}$), induktiver (σ_ω) und sterisch-induktiver Substituentenkonstanten für einige Vertreter der Substituenten nach Tab. 1 und 2 mit verlängerten Ketten entsprechend $n^{CH_2}_{Zusatz}$

Nr.	Substituent[1]	χ^2	σ_ω[3]	$\sum k_l$[4]	$n^{CH_2}_{Zusatz}$[5]	$E_{S,\text{calc.}}$[6]	$E_{S,I}^{\omega}$[7]	$E_{S,\text{Lit.}}$[8]
86	Bu^n	2,414	0,649	4	1	−0,318	4,831	−0,39
87	Am^n	2,914	0,648	4	2	−0,322	4,821	−0,40
88	$CH_2CHMeEt$	2,770	0,628	3	1	−0,935	5,451	−0,97
89	$CHMePr^n$	2,770	0,549	2	1	−1,233	5,615	−1,03
90	$C_3H_6Pr^i$	3,270	0,647	9	1	−0,366	4,855	−0,36
91	CH_2CMe_2Et	3,061	0,608	3	1	−1,623	6,263	−1,74
92	$CHMeBu^n$	3,270	0,548	2	2	−1,248	5,605	−1,06
93	$CHEtPr^n$	3,308	0,528	3	1	−2,048	6,572	−2,00
94	$CHEtBu^n$	3,808	0,528	3	2	−2,065	6,563	−2,03
95	$CHPr^n_2$	3,808	0,528	3	2	−2,065	6,563	−2,110
96	$CHBu^n_2$	4,808	0,523	3	4	−2,088	6,537	−2,080

[1] Et = Ethyl, Pr^n = *n*-propyl, Pr^i = iso-Propyl, Bu^n = *n*-Butyl, Am^n = *n*-Amyl.
[2] Molekulare Konnektivität nach RANDIC (11].
[3] Induktive Substituentenkonstante nach [9, 10].
[4] $\sum k_l$ gemäß Gln. (4.1.2.2)–(4.1.2.4).
[5] $n^{CH_2}_{Zusatz}$ = Anzahl von zusätzlichen CH_2-Fragmenten, die zu einer Verlängerung der Alkylgruppen. über den definierten Gernzbereich (Tab. 1 und 2) hinaus führen, Gln. (4.3) und (4.4).
[6] Nach Gln. (4.3) und (4.4) berechnete $E_{S,\text{calc.}}$-Werte.
[7] Gemäß Gl. (6) bestimmte sterisch-induktive Substituentenkonstanten.
[8] Literaturdaten nach einer Zusammenstellung in [1].

gemäß Gl. (3.1.1) mit gleichen Anstiegen A und B_l-Werten, die mit der Anzahl der Wasserstoffatome am α-Kohlenstoffatom (n_2^H) korrelieren [Gl. (3.1.2)], gegeben ist.

$$E_S = A(\chi + \sigma_\omega) + B_l. \tag{3.1.1}$$

$$B_l = -Cn_2^H + D, \tag{3.1.2}$$

$$E_S = A(\chi + \sigma_\omega) - Cn_2^H + D. \tag{3}$$

Zur Prüfung dieses Postulats [Gl. (3)] konnte auf die E_S-Daten von Pr^i (Tab. 1, Nr. 3), Bu^t (Tab. 1, Nr. 6) und von vier Vertretern (Tab. 2, Nr. 39, 45, 49 und 60) des Typs $CHMe_nZ_{3-n}$ bzw. CMe_mZ_{3-m} ($n = 0, 1, 2$; $m = 0, 1, 2, 3$) zurückgegriffen werden. Da die wenigen zur Verfügung stehenden Daten zur Überprüfung des Postulats mit einer „natürlichen" Streuung behaftet sind, mußten Minimierungsmethoden gemäß Gl. (3.1), die aber nicht mit Optimierungsverfahren gleichzusetzen sind, angewendet werden:

$$E_S = -0{,}7396(\chi + \sigma_\omega) + 0{,}8586n_2^H + 2{,}114, \tag{3.1}$$

$$E_{S,\text{Lit.}} = 1{,}042E_S\ [\text{G. (3.1)}] + 0{,}074, \tag{3.2}$$

$$n = 10, \qquad r = 0{,}99646, \qquad s = 0{,}1268.$$

Wie die Graphen A, B und C in Abb. 1 illustrieren, konnten in dieses Minimierungsverfahren die Substituenten H, Me, CH_2X und CH_2Y einbezogen werden. Wie der Korrelationskoeffizient von 0,9964 und die Reststreuung von 0,1268 in Gl. (3.2) zeigen, kann das hochsignifikante Ergebnis als eine Bestätigung des Postulats angesehen werden.

Zweitens wiesen durchgeführte Korrelationen der nach den Modellvariationen Gln. (1)–(1.4.1) bestimmten E_S-Konstanten [1] als Funktion der Summe von χ und σ_ω für bestimmte Strukturen auf einfache lineare Beziehungen, so daß postuliert werden kann, daß das Prinzip der LFEB für Strukturfolgen CMe_nR_{3-n} (R=H, Et, Pr^i, Bu^t, CH_2Pr^i, CH_2Bu^t) mit konstanten n analog der Gl. (3.1.1) durch Gl. (4.1.1) widerspiegelbar ist:

$$E_S = a_l(\chi + \sigma_\omega) + b_l. \tag{4.1.1}$$

Im Unterschied zum Strukturzusammenhang Gln. (3)–(3.1.2) werden jetzt die den B_l-Werten vergleichbaren b_l-Daten nicht durch die Anzahl der Wasserstoffatome in 2-Position, sondern durch die Anzahl der Methylgruppen in 2-, 3- und 4-Position (n_2^{Me}, n_3^{Me}, n_4^{Me}) sowie durch CH_2-Brücken in 2-Position ($n_2^{CH_2}$) gemäß den Gln. (4.1.2) bis (4.1.2.4) bestimmt.

1. Gruppe

$$b_l = m_l \sum k_l + n_l, \tag{4.1.2}$$

$$n_{\text{ges.}}^C \leqq 1 \qquad \sum k_{1,1} = -1, \tag{4.1.2.1}$$

$$n_{\text{ges.}}^C \geqq 3 \qquad \sum k_{1,2} = n_2^{H,Et.Prl,But}. \tag{4.1.2.2}$$

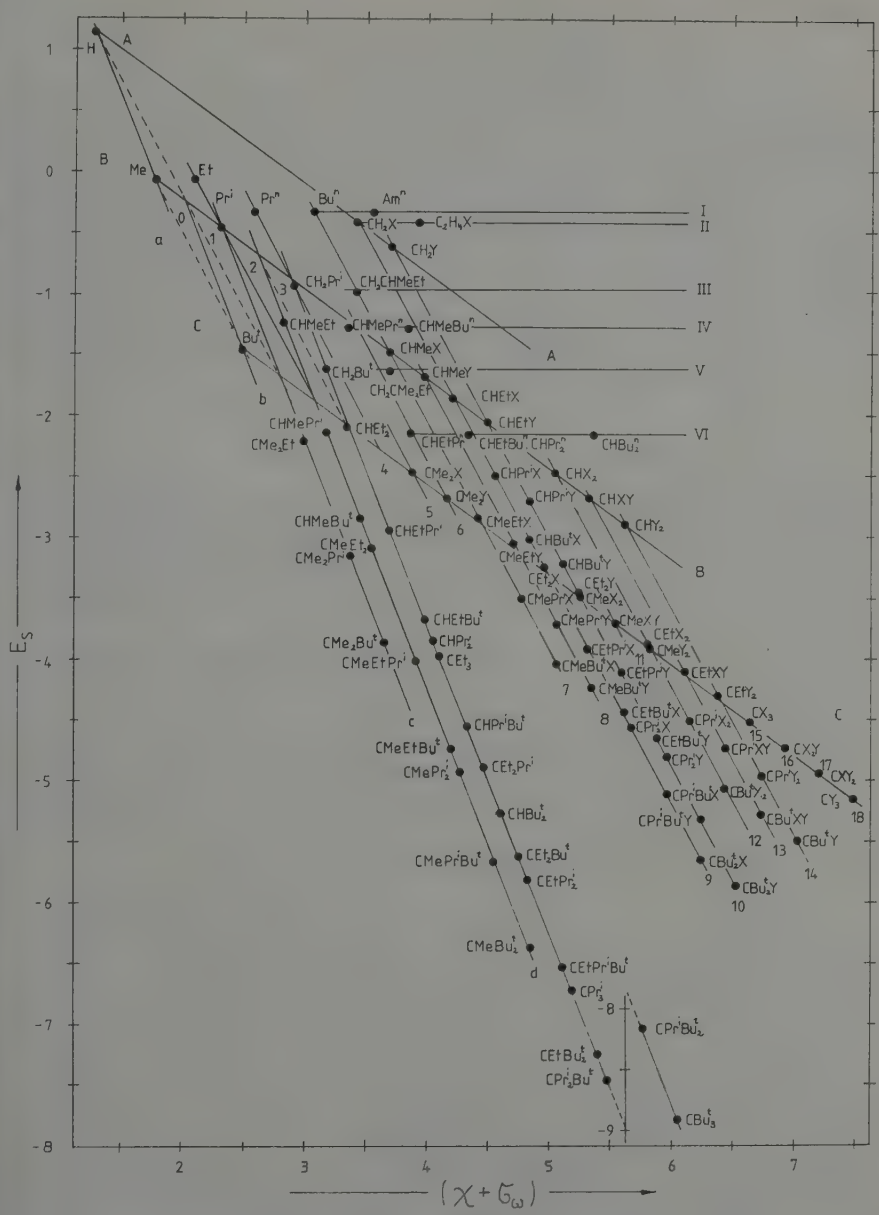


Abb. 1. Diagramm der strukturdeterminierten Korrelationsbeziehungen der $E_{S,\text{Taft}}$-Konstanten von C_nH_{2n+1}-Gruppen in Abhängigkeit der Summe der molekularen Konnektivitäten und induktiven Einflüsse ($\chi + \sigma_\omega$) (Erläuterungen siehe Text)

2. Gruppe

$$2 \leqq n^{C}_{ges.} \leqq 3 \qquad \sum k_{2,1} = 2n_2^{CH_2} + 2n_3^{Me}, \tag{4.1.2.3}$$

$$n^{C}_{ges.} \geqq 5 \qquad \sum k_{2,2} = 2n_2^{H,Et,Pr^i,Bu^t} + 2[n_2^{CH_2} + 1{,}5n_3^{Pr^i} + 2n_3^{Bu^t}]. \tag{4.1.2.4}$$

Eine Bestätigung dieses Postulats veranschaulicht die Abb. 1, allerdings sind die C_nH_{2n+1}-Substituenten in zwei Teilgruppen zu differenzieren. Eine erste Teilgruppe bilden mit Ausnahme der beiden n-Alkylsubstituenten Et und Pr^n, deren Struktur durch ein C_2H_4-Fragment in α-β-Position gekennzeichnet ist, alle C_nH_{2n+1}-Gruppen mit maximalen Kettenlängen von drei Kohlenstoffatomen entsprechend Tab. 1. Für diese Substituentengruppe, Graphen *a* bis *e* in Abb. 1, gilt der Strukturzusammenhang Gln. (4.1.1), (4.1.2) und (4.1.2.1) bzw. (4.1.2.2) zusammengefaßt in Form von Gl. (4.1), wobei dessen besondere Qualität durch einen a_i-Wert von $-2{,}5408$, einen m_i-Wert von 0,4994 und einen n_i-Wert von 4,9480 gekennzeichnet ist.

1. Gruppe (Tab. 1)

$$E_S = -2{,}5408(\chi + \sigma_\omega) + 0{,}4994 \sum k_1 + 4{,}9480 \tag{4.1}$$

Betrachtet man den Term $(\chi + \sigma_\omega)$ für die einzelnen Substituentenuntergruppen mit konstanter Anzahl von Methyl- bzw. R-Gruppen in 2-Position entsprechend den Graphen *a*, *c*, *d* und *e* in Abb. 1, so ist auffällig, daß mit zunehmendem χ-Wert der σ_ω-Wert in gesetzmäßiger Weise abnimmt. Daraus ist zu schlußfolgern, daß beide Effekte entgegengerichtet wirksam werden.

Der sterische Term $\sum k_1$, der für die erste Substituententeilgruppe über die Gln. (4.1.2.1) und (4.1.2.2) bestimmt werden kann, zeigt auch im Vergleich zum sterisch-polaren Term $(\chi + \sigma_\omega)$ eine entgegengerichtete Wirkung.

Definiert man den $\sum k_i$-Wert für Substituenten der ersten Teilgruppe mit mindestens einer Kette, die über drei Kohlenstoffatomen verfügt, gemäß Gl. (4.1.2.2), in der $\sum k_{1,2}$ die Anzahl der Fragmente in 2-Position angibt und zu denen mit Ausnahme der Methylgruppen Wasserstoff-(H), Ethyl-(Et), iso-Propyl-(Pr^i) und tert.-Butyl-(Bu^t)-Gruppen zählen, so ergibt sich für die beiden Substituenten H und Me ($n^{C}_{ges.} \leqq 1$) ein $\sum k_i$-Wert von -1. Damit besteht die Möglichkeit, diese beiden Sugstituenten widerspruchsfrei in den Strukturzusammenhang der E_S-Parameter einzuordnen, was bisher Schwierigkeiten bereitete [1]. Die strukturdeterminierten $\sum k_i$-Werte, die entsprechend Gl. (4.1.2.1) -1, 0, 1, 2 und 3 betragen können, sind in der Tab. 1 mit aufgelistet.

Eine zweite Substituententeilgruppe bilden die beiden n-Alkylgruppen Et und Pr^n, die über ein α-β-C_2H_4-Fragment verfügen und alle C_nH_{2n+1}-Substituenten CR_nZ_{3-n} (R = H, Me, Et, Pr^i, Bu^t; Z = X, Y; X = CH_2Pr^i; Y = CH_2Bu^t; n = 0, 1, 2) bei denen Pr^i- oder Bu^t-Fragmente in 3-Position über CH_2-Brücken an das α-Kohlenstoffatom gebunden sind. Solche Substituenten nach Tab. 2 haben Kettenlängen von vier Kohlenstoffatomen, wenn sie Methylenbrücken enthalten bzw. von maximal drei Kohlenstoffatomen, wenn sie über die R-Gruppen gezählt werden. Die besondere Qualität des Strukturzusammenhanges für die Substituenten der zweiten Teilgruppe, Graphen 0 bis 18 in Abb. 1, kommt durch einen a_i-Wert von $-1{,}8495$, einen m_i-Wert von 0,3054 und einen n_i-Wert von 3,2018 in Gl. (4.2) zum Ausdruck.

2. Gruppe (Tab. 2)

$$E_S = -1{,}8495(\chi + \sigma_\omega) + 0{,}3064 \sum k_2 + 3{,}2018. \quad (4.2)$$

Der sterische Term $\sum k_2$ in Gl. (4.2) ist für die beiden n-Alkylgruppen Et und Pr^n über Gl. (4.1.2.3) und für Substituenten der zweiten Teilgruppe mit mindestens fünf Kohlenstoffatomen über Gl. (4.1.2.4) bestimmbar und kann die Werte von 0 bis 18 annehmen (Tab. 2). Vergleicht man die Gln. (4.1) und (4.2) miteinander, so zeigt sich, daß die Anstiege als Maß der Empfindlichkeiten der gemeinsamen Einflüsse von $(\chi + \sigma_\omega)$ sowie des sterischen Terms $\sum k_i$ auf E_S der zweiten C_nH_{2+1}-Substituententeilgruppe nur etwa 60–70% der ersten Teilgruppe betragen. Zu beachten ist aber, daß der Einfluß der Fragmente in 2-Position, wie die Gln. (4.1.2.1)–(4.1.2.4) zeigen, bei Substituenten der zweiten Teilgruppe doppelt so groß sind. Hinzu kommt ein zusätzlicher Einfluß der Fragmente in 3-Position, so daß der sterische Einfluß $m_2 \sum k_2$ für Substituenten der zweiten Gruppe insgesamt höher einzustufen ist, als der Beitrag von $m_1 \sum k_1$ in Gl. (4.1) bei Substituenten der ersten Teilgruppe.

Neben diesen beiden beschriebenen, für quantitative Struktur-(Re) Aktivitäts-Analysen wichtigen Substituententeilgruppen der C_nH_{2n+1}-Substituenten scheint es weitere zu geben, zu denen aber aufgrund fehlender experimenteller Daten nur eingeschränkt Aussagen gemacht werden können. Sicher ist, daß mit zunehmender Kettenlänge die Einflüsse gemäß Gln. (4.1.1) und (4.1.2) geringer werden bzw. sich gegenseitig aufheben. So ist auffällig, daß bei n-Alkylgruppen ab n-Propyl trotz längerwerdender Kette die E_S-Konstanten etwa konstant bleiben, Abb. 1, Graph I. Das kann nur bedeuten, daß die strukturdeterminierten Effekte auf die Terme $a(\chi + \sigma_\omega)$ und $m_i \sum k_i$ vom Betrag gleich sind und sich wegen der entgegengesetzten Wirkung aufheben. In ähnlicher Weise (Abb. 1, Graph II) ordnen sich auch Substituenten $C_nH_{2n}Z$ ($n \geqq 2$; $Z = CH_2Pr^t$, CH_2Bu^t) gut in die Strukturbeziehung Gl. (4.2) in Form von Gl. (4.4) ein, wenn die Anzahl zusätzlicher CH_2-Fragmente (n_{Zusatz}), die zu einer Verlängerung von Kettenlängen über den definierten Grenzbereich (Tab. 2) hinaus führt:

$$E_S = -2{,}5408(\chi + \sigma_\omega) + 0{,}4994 \sum k_1 + 1{,}2528 n_{Zusatz}^{CH_2} + 4{,}948, \quad (4.3)$$

$$E_S = -1{,}8495(\chi + \sigma_\omega) + 0{,}3064 (\sum k_2 + 3 n_{Zusatz}^{CH_2}) + 3{,}2018. \quad (4.4)$$

Auch eine Verlängerung der Ketten bei Fragmenten der Substituenten der ersten Teilgruppe (Tab. 3) scheint kaum Einfluß auf die E_S-Werte zu haben, Abb. 1, Graphen III bis VI. Auch hier scheinen die gegenläufigen Effekte $a(\chi + \sigma_\omega)$ und $m_i \sum k_i$ vom Betrag her gleich zu sein und sich gegenseitig aufzuheben.

Die E_S-Werte für Vertreter der ersten Teilgruppe, die über eine oder mehrere Ketten mit insgesamt mehr als drei Kohlenstoffatomen verfügen, lassen sich mit Hilfe der erweiterten Gl. (4.3) bestimmen. Der hinzugekommene Term $(0{,}4176 \cdot 3 n_{Zusatz}^{CH_2})$ führt dazu, daß der durch die Substituentenvergrößerung determinierte Anteil am Term $-2{,}5408$ $(\chi + \sigma_\omega)$ ausgeglichen wird. Während der Anstieg des Terms $3 n_{Zusatz}^{CH_2}$ und dem Term $\sum k_{2,1 \text{ bzw. } 2,2}$ in Gl. (4.2) übereinstimmt, scheint der Empfindlichkeit entsprechende Term der Gl. (4.3) etwas kleiner als der Anstieg von 0,4994 des Terms $m_i \sum k_1$ Gl. (4.3) zu sein.

Ein Vergleich der nach den Gln. (4.1)–(4.3) berechneten $E_{S,\text{calc.}}$-Konstanten zeigen mit entsprechenden Literaturdaten gute Übereinstimmung [Tab. 1–3, Gl. (5)]:

$$E_{S,\text{Lit.}} = 1{,}0053 E_{S,\text{calc.}} - 0{,}0045, \tag{5}$$

$$n = 45, \qquad r = 0{,}9976, \qquad s = 0{,}1368.$$

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die sich bereits in dem Modell Gln. (1)–(1.4.1) [1] abzeichnenden Erkenntnisse zur Natur der E_S-Parameter in überzeugender Weise bestätigt haben. Es kann als erwiesen betrachtet werden, daß die E_S-Parameter nicht rein sterischer Natur sind, sondern einen induktiven Anteil haben. Die Untersuchungsergebnisse haben gezeigt, daß die induktiven Effekte und die molekulare Konnektivität als dominierende Größen für die innere Strukturiertheit mit gleicher Empfindlichkeit wirken Gln. (4.1)–(4.3). Gleichzeitig hat sich bestätigt, daß die C_nH_{2n+1}-Substituenten in mindestens drei Untergruppen mit strukturdeterminierten, veränderten Anstiegen der Terme in den Gln. (4.1)–(4.3) zu differenzieren sind. Von besonderer Bedeutung hat sich hier die Gesamtlänge der Substituenten und die Anwesenheit von Methylenbrücken in 2-Position erwiesen. Diese sterischen Effekte sind über die Summe der sterischen Fragmentkonstanten k, die ganzzahlig sind, zugänglich. Der Vorteil dieses Modells gegenüber des in [1] beschriebenen Modells Gln. (1)–(1.4.1) besteht darin, daß es für alle C_nH_{2n+1}-Substituenten widerspruchsfrei anwendbar ist und wie Gl. (5) im Vergleich zu Gl. (2) zeigt, eine bessere Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten $E_{S,\text{Lit.}}$ und berechneten Daten $E_{S,\text{calc.}}$ besteht.

Aufgrund der erkannten Natur Taftscher E_S-Parameter, sollte eine Bezeichnung gefunden werden, die der Natur entspricht. In Würdigung der historischen Symbolentwicklung wird die Bezeichnung $E^{\omega}_{S,\text{I}}$ vorgeschlagen, in der S die sterische und I für die induktive Natur symbolisieren. ω steht für die Nullpunktfestlegung der Skala und wurde aus Gl. (4.1) für den Term $\sum k_1 = -1$ erhalten. Zwischen $E^{\omega}_{S,\text{I}}$ und den $E_{S,\text{calc.}}$-Daten besteht der Zusammenhang Gl. (6):

$$E^{\omega}_{S,\text{I}} = -(E_{S,\text{calc}} - 4{,}449). \tag{6}$$

Die Vorzeichenumkehr in Gl. (6) wurde erforderlich, um die vorgestellten Ergebnisse mit der Theorie in Übereinstimmung bringen zu können. Darüber wird in einer weiteren Mitteilung zu berichten sein. Die nach Gl. (6) bestimmten $E^{\omega}_{S,\text{I}}$-Konstanten, die für durchzuführende quantitative Struktur-(Re-)Aktivitäts-Analysen von Bedeutung sein können, sind in den Tab. 1–3 aufgelistet.

Schrifttum

[1] KRAMER, C.-R.: Z. phys. Chemie, Leipzig.
[2] TAFT, R. W.: in M. S. NEWMAN, Steric Effects in "Organic Chemistry". New York: Wiley 1956, Kap. 5, S. 582.
[3] KRAMER, C.-R.: Z. phys. Chemie, Leipzig **263** (1982) 392.
[4] FUJITA, T., C. TAKAYAMA und M. NAKAJIMA: J. Org. Chem. **38** (1973) 1623.
[5] PANAYE, A., J. A. MAC PHEE und J.-E. DUBOIS: London: Tetrahedron **36** (1980) 759.
[6] MAC PHEE, J. A., A. PANAYE und J.-E. DUBOIS: London: Tetrahedron **34** (1978) 3553.

[7] Dubois, J.-E., J. A. Mac Phee und A. Panaye: London: Tetrahedron **36** (1980) 919.
[8] Murray, W. J.: J. Pharm. Sci. **66** (1977) 1352.
[9] Kramer, C.-R.: Z. phys. Chemie, Leipzig **267** (1986) 277.
[10] Kramer, C.-R.: Z. phys. Chemie, Leipzig **267** (1986) 1077.
[11] Randic, M.: J. Amer. Chem. Soc. **97** (1975) 6609.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · 270 (1989) 2 · S. 282–288

Central Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the G.D.R., Berlin (G.D.R.) and Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry, Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, Kiev (U.S.S.R.)

Mutual Influences of Mixture Components During their Simultaneous Mass Transfer in Microporous Sorbents

By **M. Bülow**[1] and **R. M. Marutovsky**[2]

With 2 Figures and 2 Tables (Received 19th June 1987)

Zusammenfassung

Für die Sorptionskinetik binärer fluider Gemische in mikroporösen Sorbenzien werden auf der Grundlage von Lösungen des Fickschen Diffusionsgesetzes und des Glückaufschen Konzeptes von der linearen Triebkraft die Matrices der Transportkonstanten ermittelt. Ihre Werte widerspiegeln einen deutlichen wechselseitigen Einfluß der sorbierten Komponenten auf ihre Beweglichkeit in der Sorptionsphase. Es können negative Kreuz-Transportkoeffizienten auftreten.

Introduction

Within the study of mixture sorption kinetics, it is the kinetics of intraparticle diffusion which is of most interest, because the molecular transport takes place at increased concentration, i.e. increased diffusional resistance within the solid phase compared not only with the interparticle fluid but also with the one-component kinetics. This non-equilibrium effect can be explained qualitatively by the thermodynamics of irreversible processes [1–4].

Methods

Two approaches can be used to model the non-stationary mass transfer of mixtures within porous sorbents. The first applies the generalized Fick's law to the mass transfer of a multi-component mixture where the flux density of the components in the sorption phase is given as follows [5]:

$$j_i = -\sum_{j=1}^{n-1} D_{ij}^{(a)} \nabla a_j \quad (j = 1, 2, \ldots, n-1) \tag{1}$$

where a_j is the concentration of sorbed species in the sorption phase, $D_{ij}^{(a)}$ represents the diffusion coefficients of the sorbed species ($D_{ii}^{(a)}$ and $D_{ij}^{(a)}$ at $i \neq j$ are, respectively, the main and cross diffusion coefficients), $n-1$ denotes the number of sorbed components.

[1] M. Bülow, Central Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the G.D.R., Rudower Chaussee 5, Berlin, DDR-1199.

[2] R. M. Marutovsky, Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry, Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, Vernadsky Prosp. 42, 252 165 Kiev, U.S.S.R.

The second approach is based on the Glückauf concept using a matrix of kinetic coefficients of internal mass transport, $[\beta_{ij}^*]$.

The phenomenon of mutual influences of mixture components during their simultaneous mass transfer in microporous sorbents can only be analyzed on the basis of numerical values of the matrix elements $[D_{ij}^{(a)}]$ or $[\beta_{ij}^*]$ whose determination by means of sorption data proceeds via the solution of so-called "inverse" problems. At present the inverse methods of calculating kinetic coefficients represent the only possible way to a deterministic evaluation of mass transfer coefficients for mixtures in porous solids with irregular structure.

Results

This paper deals with results of our calculation of matrices $[D_{ij}^{(a)}]$ and $[\beta_{ij}^*]$ in order to show the significance of cross effects for the sorption kinetics of both liquid and gaseous mixtures.

The basic idea of the inverse problem mentioned above consists in a straight-forward evaluation of numerical values of kinetic coefficients from experimental sorption uptake curves. In particular, the "method of cutting" uptake curves can be used as an appropriate procedure [6, 7]. Thus, in the case of sorption uptake of a two-component mixture for the calculation of four unknown diffusion coefficients, one needs information on the relative sorbed amount of both components at two different uptake times t. This method has been used successfully for calculating the elements of the matrix of diffusion coefficients $[D_{ij}^{(a)}]$ of various binary sorption systems (cf. Table 1).

It can be seen from Table 1, that for the liquid mixtures considered both the straight and the cross diffusion coefficients are positive, whereas in each case of gaseous mixtures

Table 1. Values of matrices of diffusion coefficients of two-component mixtures sorbed in porous structures

System	$D_{11}^{(a)}$ [m² s⁻¹]	$D_{12}^{(a)}$ [m² s⁻¹]	$D_{21}^{(a)}$ [m² s⁻¹]	$D_{22}^{(a)}$ [m² s⁻¹]
n-hexane(1)–ammonia(2)/ zeolite NaCaA; 473 K; gaseous phase	0.732×10^{-15}	-0.333×10^{-15}	4.382×10^{-15}	2.268×10^{-15}
n-pentane(1)–n-heptane(2)/ zeolite NaCaA; 493 K; gaseous phase	2.733×10^{-15}	0.337×10^{-15}	-2.448×10^{-15}	0.917×10^{-15}
isobutanol(1)-N,N-dimethyl-acetamide(2)/microporous anthracite coal; 293 K; liquid phase	1.613×10^{-12}	0.490×10^{-12}	4.132×10^{-12}	3.312×10^{-12}
n-hexanol-1(1)-p-nitroaniline(2)/ activated coal KAD; 293 K; liquid phase	0.025×10^{-12}	0.066×10^{-12}	0.256×10^{-12}	0.087×10^{-12}

one of the cross coefficients becomes negative. The phenomenon of negative cross coefficients has already been shown for molecular diffusion of different binary gaseous mixtures, cf. refs. [3, 8, 9]. The values of straight diffusion coefficients, $D_{ii}^{(a)}$, of the four systems examined are considerably lower than the diffusion coefficients of the corresponding one-component systems. This finding agrees well with fundamental conclusions from the thermodynamics of irreversible processes. Furthermore, this result casts doubt on the use of only the one-component diffusion coefficients for modelling multi-component sorption kinetic processes. The numerical values of cross coefficients give evidence of significant mutual non-equilibrium influences of mixture components during their mass transfer at least in microporous materials (the orders of magnitude of both straight and cross coefficients being comparable).

It is note-worthy that several attempts to obtain the elements of the diffusion coefficient matrix have involved a system of "trial and error"-matching of the matrix elements to experimental sorption kinetic or sorption dynamic curves [10–12]. However, this method needs extensive computer calculations and does not provide necessary sureness whether the numerical values obtained represent the only deterministic zeros of the problem or not.

An alternative, but approximate method of modelling sorption kinetics of multi-component mixtures is founded upon the formulation of their driving force as the differences between the equilibrium and the actual sorbate concentrations (Glückauf concept). The proof of evidence of corresponding approximate equations of mixture sorption kinetics in multi-component systems has been given in [13]. Moreover, therein has been shown the practical possibility of using approximate equations for modelling non-equilibrium sorption processes in porous solids. As pointed out in refs. [13, 14], the approximate equation of sorption uptake of a binary mixture can be written in a vector-matrix manner as follows:

$$\frac{\mathrm{d}(\bar{a})}{\mathrm{d}t} = [\beta_{ij}^{*}]\,(a_0 - \bar{a}), \quad (a)|_{t=0} = 0 \tag{2}$$

where $(\bar{a})$ represents the vector of sorbed amounts averaged over the particle volume, a_0 denotes the sorption value of the component considered at equilibrium. On the basis of eq. (2), we have solved the inverse problem to obtain the elements of the matrix of kinetic coefficients for the mass transfer of a sorbed binary mixture using experimental uptake curves. Having used the equations of the inverse problem with respect to $[\beta_{ij}^{*}]$ [14], the elements of the matrix $[\beta_{ij}^{*}]$ were obtained for binary mixture sorption kinetics of both liquid and gaseous phases. These data are shown in Table 2.

The results given in Table 2 likewise demonstrate the significant influence of cross effects on sorption kinetics of both gaseous and liquid mixtures. The correspondence between the signs of cross coefficients calculated within the framework of both approaches has to be emphasized.

Due to significant contribution of cross effects to both the partial and the overall sorption uptake, in the case of internal diffusional dynamics of mixture sorption the matrix of mass transfer coefficients must be taken as the basis for modelling any process.

For this purpose the use of a one-component transfer coefficient (cf. e.g. [15–18]) has to be disregarded. All the more since with such approaches comprising only one kinetic component there does not exist any principal possibility of modelling uptake curves which take a maximum course.

From application of the above mentioned cutting procedure to solving the inverse problem, we found that the obtained values of straight diffusion coefficients are practically independent of the co-ordinates of cross-points at the uptake curves, whereas the cross coefficients were slightly influenced. Hence, in order to obtain averaged values of cross coefficients it is recommended that several calculations for different times are performed. As an alternative to this procedure, the so-called method of minimizing the discrepancy functional has recently been developed [19]. This method allows one

Table 2. Values of matrices of kinetic coefficients of two-component mixtures sorbed in porous structures

System	$\beta_{11}^* \cdot 10^3$ [ms^{-1}]	$\beta_{12}^* \cdot 10^3$ [ms^{-1}]	$\beta_{21}^* \cdot 10^3$ [ms^{-1}]	$\beta_{22}^* \cdot 10^3$ [ms^{-1}]
n-hexane(1)-ammonia(2)/ zeolite NaCaA; $r_0 = 2.5 \times 10^{-6}$ m; 473 K; gaseous phase	2.112	−0.020	2.459	5.780
n-pentane(1)-n-heptane(2)/ zeolite NaCaA; $r_0 = 2.5 \times 10^{-6}$ m; 493 K; gaseous phase	9.779	0.633	−0.172	1.896
isobutanol(1)-N,N-dimethyl-acetamide(2)/microporous anthracite coal; $r_0 = 0.282 \times 10^{-3}$ m; 293 K; liquid phase	0.220	0.184	0.590	0.850
isobutanol(1)-N,N-dimenthyl-acetamide(2)/activated coal AG-3; $r_0 = 0.282 \times 10^{-3}$ m; 293 K; liquid phase	0.212	0.352	0.385	1.060

to determine the matrix elements of diffusion coefficients of a multi-component mixture of sorbed species by minimizing the discrepancy between calculated and experimental uptake curves in a mathematically rigorous manner. Examples of such comparisons are illustrated in Figs. 1, 2.

The uptake curves shown therein have been calculated via formulae of refs. [13, 14] with the matrix $[\beta_{ij}^*]$ involved.

The relationship between the matrices $[D_{ij}^{(a)}]$ and $[\beta_{ij}^*]$ is of practical interest. The following sufficiently simple expression has been derived [13] for spherical sorbent

particles:

$$[\beta_{ij}^*] = \frac{15}{r_0^2}[D_{ij}^{(a)}]. \quad (3)$$

The values β_{ij}^* and $D_{ij}^{(a)}$ obtained satisfy this formula quite well. For all systems considered it holds, generally:

$$\left.\begin{aligned} D_{11}^{(a)} D_{22}^{(a)} &> D_{12}^{(a)} D_{21}^{(a)} \\ \beta_{11}^* \beta_{22}^* &> \beta_{12}^* \beta_{21}^* \end{aligned}\right\}.$$

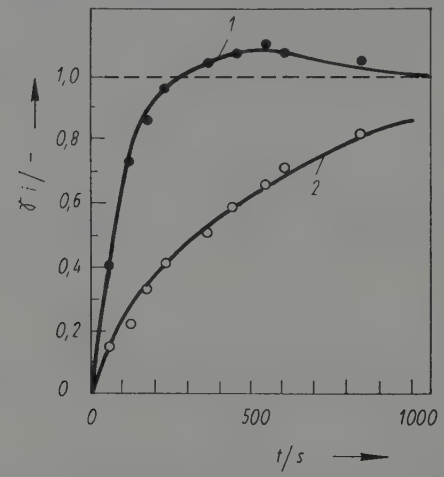


Fig. 1
Sorption uptake curves of gaseous n-pentane (1)-n-heptane(2) mixtures (N_2 as carrier gas) on NaCaA zeolite at 493 K
($r_0 = 2.5 \times 10^{-6}$ m;
$a_{01} = 0.270$ mol kg^{-1};
$a_{02} = 0.508$ mol kg^{-1};
solid lines: calculated curves, symbols: experimental values)

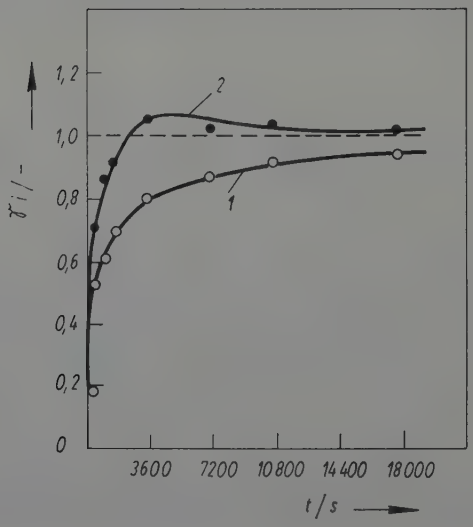


Fig. 2
Sorption uptake curves of aqueous (liquid) isobutanol(1)-N,N-dimethylacetamide(2) mixtures on microporous anthracite coal AG-3 at 293 K
($r_0 = 0.282 \times 10^{-3}$ m;
$a_{01} = 0.74$ mol kg^{-1};
$a_{02} = 1.49$ mol kg^{-1};
solid lines: calculated curves, symbols: experimental values)

However, contrary to the case of molecular diffusion of binary mixtures these relations show much smaller difference between the products of the l.h.s. and the r.h.s., respectively. This finding also shows the significant mutual influence of the sorbed components on their internal mass transfer. This phenomenon can be explained as follows:

(i) The mass transfer in microporous sorbent structures proceeds in relatively dense phases, thus, giving rise to increased cross effects.
(ii) Diffusion in micropores occurs in the field of adsorption forces which influence the mobility of the sorbed species in a complex manner.

In each case of the gaseous mixtures considered, one of the cross coefficients carries a negative sign. These negative cross coefficients have been found for those components which show the slower uptake rate. This result indicates that the component whose relative sorption uptake γ proceeds faster retards the internal mass transfer of the component having the lower value γ. For components with uptake curves passing through a maximum (cf. n-pentane, Fig. 1), positive cross coefficients have been obtained. At present arguments for negative kinetic cross coefficients cannot be discussed in detail. Even if non-isothermicity due to the sorption heat generated as well as concentration effects can be excluded as being responsible for negative cross coefficients, they should have several causes (e.g. values of molecular diffusion coefficients, specific molecular interactions, concentration of the mixture components in both the fluid bulk and the sorption phases). Thus, their explanation is a complex problem which asks for generalizing a sufficiently large amount of carefully refined experimental data. However, the current knowledge of methods for calculating the elements of matrices of kinetic coefficients allows one to carry out this quantitative analysis. First of all, for that work efforts must be applied to experimental investigations.

At present the problem of the concentration dependence of kinetic coefficients characterizing the internal mass transfer of mixtures cannot be solved because of the following:

(i) The development of methods for solving inverse problems at concentration-dependent values of kinetic coefficients meets principal difficulties.
(ii) Rigorous dependences of $D_{ij}^{(a)}$ and β_{ij}^{*} on concentrations $(a_1, \ldots, a_{n-1})$ to be derived by methods of irreversible and reversible thermodynamics are missing.
(iii) Any empirical formulation of those dependences would not reflect the complex mechanism of uptake rate changes taking place within porous structures as a result of local concentration changes.

However, our calculations—which until now could only be done, unfortunately, for a very restricted number of sorption systems—have shown the possibility of using constant values of the kinetic coefficients $D_{ij}^{(a)}$ and β_{ij}^{*} for modelling the sorption kinetics of binary gaseous and liquid mixtures.

If experimental errors can be ruled out, this result should be connected with specific interchanges of the concentration dependences between the elements of matrices of corresponding kinetic coefficients.

Results and conclusions presented will be of practical importance for modelling and calculating non-equilibrium sorptive mixture separation processes as well as for designing the appropriate technological schemes and equipment of different types.

Generally, the optimization of sorptive separation processes—expecially with regard to cascade adsorbers—has to take into account not only equilibrium but also non-equilibrium parameters.

References

[1] Onsager, L.: Phys. Rev. **37** (1931) 405; **38** (1931) 2265.
[2] De Groot, S. R., and P. Mazur: Non-Equilibrium Thermodynamics. Amsterdam: North-Holland Publ. Comp. 1962.
[3] Cussler, E. L.: Multi-Component Diffusion. Amsterdam: Elsevier 1976.
[4] Kärger, J., and M. Bülow: Chem. Eng. Sci. **30** (1975) 893.
[5] Marutovsky, R. M.: Chim. Technol. Vody (Kiev) (Russ.) **8** (1986) 3.
[6] Marutovsky, R. M., and P. F. Žuk: Teor. Osnovy Chim. Technol. (Russ.) **20** (1986) 536.
[7] Marutovsky, R. M., and M. Bülow: Zeolites **7** (1987) 111.
[8] Alimadadian, A., and C. P. Colver: Canad. J. Chem. Eng. **54** (1976) 208.
[9] Vostrezov, M. N., A. Š. Bikbulatov and S. G. Djakonov: Teor. Osnovy Chim. Technol. (Russ.) **16** (1982) 592.
[10] Merk, W., W. Fritz and E. U. Schlünder: Chem. Eng. Sci. **36** (1980) 743.
[11] Liapis, A. I., and R. J. Litchfield: Trans. Inst. Chem. Eng. **59** (1981) 122.
[12] Carlson, N. W., and J. S. Dranoff: Int. Conf. "Fundamentals of Adsorption-II", Santa Barbara 1986.
[13] Marutovsky, R. M., and P. F. Žuk: Ž. Fiz. Chim. (Russ.) **60** (1986) 2341.
[14] Marutovsky, R. M., and M. Bülow: Chem. Eng. Sci. **42** (1987) 2745.
[15] Klaus, R., R. C. Aiken and D. W. T. Rippin: AIChE J. **23** (1977) 579.
[16] Hsieh, J. S. C., R. T. Turien and C. Tien: AIChE J. **23** (1977) 263.
[17] Sung, E., C. D. Han and H. K. Rhee: AIChE J. **25** (1979) 87.
[18] Liang, S., and W. Weber, Jr.: Chem. Eng. Commun. **35** (1985) 49.
[19] Antonjuk, A. A., R. M. Marutovksy, P. F. Žuk, M. Bülow and N. N. Redkovsky: Teor. Osnovy Chim. Technol. (Russ.) **22** (1988) 476.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · 270 (1989) 2 · S. 289–296

Instituto de Quimica-Fisica "Rocasolano", Consejo Superior de Investigaciones Cientificas, Madrid (Spain)

Low Temperature Gas-Phase Combustion of Ethylal in the Presence of $^{18}O_2$

By **E. Fernández-Sánchez, J. A. García-Domínguez, M. J. Molera** and **J. M. Santiuste**[1]

With 1 Table (Received 20th March 1987)

Abstract

Combustion of diethoxymethane at 170°C has been carried out under static conditions in the presence of oxygen-18. Reaction products were analysed by combined GC-MS. A reaction mechanism involving three different peroxidic radicals derived from ethylal is proposed. The isotopic distribution of the tracer in the reaction products is discussed and justified.

Introduction

Stablishing reaction mechanisms in gas phase oxidation reactions is difficult despite the large number of published papers on the subject, as often enough there is no unanimity in the interpretation of some of the observed experimental facts. The use of isotopic tracers may facilitate the understanding of some of the elementary reactions which take place [1], as the tracer can be found in the reaction products. Low temperature combustion of ethylal and ethylal labelled with ^{14}C in the three possible positions of the molecule has been the subject of a study in our laboratories [2]. With the present study we try to confirm or modify the proposed reaction mechanism carrying out a combustion reaction of normal ethylal in the presence of gaseous oxygen-18. In this way we hope to distinguish the gaseous oxygen from the oxygen atoms which belong to the ethylal molecule.

Experimental

The reaction was carried out under static conditions on a Pyrex reaction vessel of 260 ml kept at 170 ± 1°C. Ethylal : oxygen mixtures in the ratio 1 : 2 were introduced in the reaction vessel at a total initial pressure of 180 Torr. Reaction time was 30 minutes. Pressure changes were followed by means of a pressure transducer. Diethoxy methane from Fluka AG was purified by stirring over extruded sodium followed by bulb to bulb distillation. Purity was checked by g.l.c. and mass spectrometry. A purity higher than 99% was found. Oxygen-18 from Prochem BOC Ltd. was analysed by mass spectrometry. An isotopic purity above 99% was found. When the reaction was over, products and reactants were extracted from the reaction vessel and condensed at the liquid nitrogen

[1] E. Fernández-Sánchez, J. A. García-Domínguez, M. J. Molera and J. M. Santiuste, Instituto de Química-Física "Rocasolano". Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Serrano, 119, 28006 Madrid (Spain).

temperature. Non condensable gases were extracted by means of a Toepler pump to a sample loop to be analysed. Condensable substances were analysed in a GC–MS system. The mass spectrometer was an AEI-MS-30 model modified with a VG-7070 ionization source. 250°C and 70 eV were used. Scan rates normally used were 3 seconds per decade. A 74 meters mixed phase glass capillary column was used. Gases were introduced directly to the ionization source through a heated septum inlet.

Methoxy ethoxy methane was synthesized as explained in reference [3]. All other substances used for identification were commercial products of sufficient purity.

Results

The isotopic distribution of all reaction products containing oxygen atoms is offered in Table 1, where the relative amounts of the species are included in parenthesis. In order to indicate the position of the heavy oxygen atom in the molecule, oxygen-18 is

Table 1. Isotopic distribution in the reaction products containing oxygen

P_0 = 180 Torr; R = 1 : 2; temp. = 170°C; time = 30 min

Product	Species found
Carbon monoxide	CO (30%); CÔ (70%)
Carbon dioxide	COO (10%); CÔO (60%); CÔÔ (30%)
Acetic acid	CH_3COOH (2%); $CH_3CÔOH$ (24.5%); $CH_3COÔH$ (24.5%); $CH_3CÔÔH$ (49%)
Methyl formate	$HCOOCH_3$ (72%); $HCÔOCH_3$ (18%); $HCÔÔCH_3$ (10%)
Ethyl formate	$HCOOC_2H_5$ (68%); $HCÔOC_2H_5$ (28%); $HCÔÔC_2H_5$ (4%)
Ethyl acetate	$CH_3CÔOC_2H_5$ (100%)
Ethyl carbonate	$CÔ(OC_2H_5)_2$ (100%)
Methanol	CH_3OH (6%); $CH_3ÔH$ (94%)
Ethanol	C_2H_5OH (94%); $C_2H_5ÔH$ (6%)
Formaldehyde	CH_2O (44%); $CH_2Ô$ (56%)
Acetaldehyde	CH_3CHO (24%); $CH_3CHÔ$ (76%)
Methoxy ethoxy methane	$CH_2(ÔCH_3)(OC_2H_5)$ (100%)

Note. Ô denotes an oxygen-18 atom.

indicated with an asterisk, thus: Ô. The exact position of the heavy oxygen atoms inside the molecule has been deduced from the mass fragmentation obtained in the mass spectrometer. All reaction products containing oxygen atoms in the molecule, contain at least one species with oxygen-18. Results are average values of several experiments which showed great reproducibility.

Discussion

It is generally accepted [4–6] that oxidation chain reactions are initiated by a hydrogen atom abstraction reaction between the oxygen and the fuel molecules. In this case:

$$CH_2(OC_2H_5)_2 + \hat{O}_2 \rightarrow H\hat{O}_2^{\cdot} + \dot{C}H(OC_2H_5)_2 \quad (1a)$$

$$\rightarrow H\hat{O}_2^{\cdot} + CH_3\dot{C}HOCH_2OC_2H_5 \quad (1b)$$

$$\rightarrow H\hat{O}_2^{\cdot} + \dot{C}H_2CH_2OCH_2OC_2H_5 \quad (1c)$$

At the low temperature of the experiments a surface initiation process will probably take part too, to form radicals.

Hydrogen atom abstraction can be carried out later on by the action of any of the free radicals present in the reaction system. Of these, perhaps the most reactive is the hydroxyl radical which will take part in reactions of the type:

$$EH + HO^{\cdot} \rightarrow E^{\cdot} + H_2O \quad (2)$$

where EH is the ethylal molecule and $E^{\cdot}$ any of the radicals formed according to eqs. (1a) to (1c). Reaction (2) explains the large amount of water found in combustion reactions, amounting in the present case to about 50 percent of all reaction products. The low activation energy of reaction (2) of up to about 8 kJ mol^{-1} [7] confirms this hypothesis. This fact is important, because if we admit that reaction (2) plays an important role in the chain propagation of ethylal combustion reaction, then we must admit that all three radicals formed in reactions (1a) to (1c) participate in the chain propagation, as the hydrogen atom abstraction reaction by the hydroxyl radical is not very selective with respect to the type of C—H bond which is broken.

Radicals derived from ethylal, formed according to the above reactions, will react with the oxygen molecules to produce peroxidic radicals:

$$\dot{C}H(OC_2H_5)_2 + \hat{O}_2 \rightarrow (C_2H_5O)_2CH\hat{O}\hat{O}^{\cdot} \quad \text{Radical I,} \quad (3a)$$

$$CH_3\dot{C}HOCH_2OC_2H_5 + \hat{O}_2 \rightarrow CH_3CH(\hat{O}\hat{O}^{\cdot})OCH_2OC_2H_5 \quad \text{Radical II,} \quad (3b)$$

$$C_2H_5OCH_2OCH_2\dot{C}H_2 + \hat{O}_2 \rightarrow C_2H_5OCH_2OCH_2CH_2\hat{O}\hat{O}^{\cdot} \quad \text{Radical III.} \quad (3c)$$

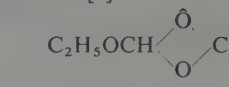
These three radicals, hereafter referred to as R I, R II and R III respectively, contain an excess energy. In the reaction system considered, they must account for the majority of reaction products found. Once formed, these radicals will either isomerize or react with a molecule to produce a hydroperoxide.

Reactions of radical I

A 1,5 isomerization reaction will produce a hydroperoxy radical which will decompose to form a cyclic compound which will quickly decompose according to four different ways:

$$RI \rightarrow H\hat{O}\hat{O}CH\begin{cases} OCHCH_3 \\ OC_2H_5 \end{cases} \rightarrow H\hat{O}^{\cdot} + C_2H_5OCH\begin{cases} \hat{O} \\ O \end{cases}CHCH_3 \quad (4)$$

heterocyclic rings are often formed following the O—O bond scission of a hydroperoxy alkyl radical [8]



$$\rightarrow C_2H_5OH + C\hat{O} + CH_3CHO, \quad (5a)$$

$$\rightarrow C_2H_5OH + CO + CH_3C\hat{HO}, \quad (5b)$$

$$\rightarrow HCOOC_2H_5 + CH_3C\hat{HO}, \quad (6a)$$

$$\rightarrow HC\hat{O}OC_2H_5 + CH_3CHO. \quad (6b)$$

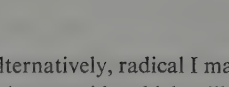
Alternatively, radical I may obtain a hydrogen atom from another molecule to produce a hydroperoxide which will either terminate or branch the reaction chain:

$$H\hat{O}\hat{O}CH(OC_2H_5)_2 \rightarrow H_2\hat{O} + \hat{O}C(OC_2H_5)_2 \quad (7)$$

$$\rightarrow H\hat{O}^{\bullet} + C_2H_5OH + C_2H_5^{\bullet} + C\hat{O}O. \quad (8)$$

Reactions of radical II

Radical II may isomerize to form a hydroperoxy radical which will decompose through an unstable cyclic intermediate:

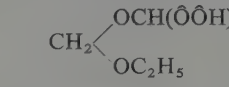


$$\rightarrow \hat{O}H + C_2H_5OCH\langle \hat{O}\rangle CHCH_3 \quad (9)$$

$$\rightarrow CO_2 + C_2H_5^{\bullet} + H_2\hat{O} + CH_3C\hat{HO}. \quad (10)$$

Reaction (9) will lead to the same reaction products as shown in reactions (5a) to (6b).

Alternatively, hydrogen abstraction from another molecule of the reaction system will lead to the hydroperoxide which will decompose terminating or branching the chain:



$$\rightarrow H_2\hat{O} + CH_3C\hat{O}OCH_2OC_2H_5, \quad (11)$$

$$\rightarrow H\hat{O}^{\bullet} + C_2H_5O^{\bullet} + CH_2O + CH_3C\hat{HO}, \quad (12)$$

$$\rightarrow H\hat{O}^{\bullet} + C_2H_5^{\bullet} + CH_2O + CH_3C\hat{O}OH, \quad (13a)$$

$$\rightarrow H\hat{O} + C_2H_5^{\bullet} + CH_2O + CH_3COO\hat{H}, \quad (13b)$$

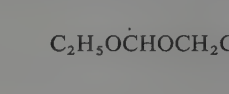
$$\rightarrow C_2H_5OH + CH_2O + CH_3C\hat{O}O\hat{H}. \quad (14)$$

Reaction of radical III

This radical may undergo a 1,6 isomerization to produce a radical which will decompose according to reactions (15) to (18) below:

$$R\,III \rightarrow C_2H_5O\dot{C}HOC_2CH_2\hat{O}O\hat{H} \rightarrow H\hat{O}^{\bullet} + HCOOC_2H_5 + CH_3C\hat{HO}. \quad (15)$$

Decomposition may take place through a cyclic intermediate:



$$\rightarrow H\hat{O}^{\bullet} + C_2H_5OCH\langle \hat{O}—CH_2 \\ O—CH_2\rangle \quad (16)$$

which will decompose

$$C_2H_5OCH\begin{cases}\hat{O}-CH_2\\ \quad\ |\\ O-CH_2\end{cases} \rightarrow HCOOC_2H_5 + CH_3CH\hat{O}, \tag{17a}$$

$$\rightarrow HC\hat{O}OC_2H_5 + CH_3CHO, \tag{17b}$$

$$\rightarrow C_2H_4 + C\hat{O}O + C_2H_5OH. \tag{18}$$

Reactions (15) and (17a) produce the same substances with identical isotope distribution. The existence of the cyclic intermediate seems necessary to explain reactions (17b) and (18), therefore reaction (17a) should be taken into account. On the other hand isotopic distribution in ethyl formate indicates that reaction (15) also occurs, as will be explained later.

Radical III might undergo a 1,4 isomerization reaction to decompose according to equation (19):

$$R\ III \rightarrow C_2H_5OCH_2O\dot{C}HCH_2\hat{O}\hat{O}H \rightarrow H\hat{O}^{\cdot} + C_2H_5OH + CH_3CH\hat{O}. \tag{19}$$

Hydrogen atom abstraction is also possible. In this way radical III will form a hydroperoxide which will branch or terminate the reaction chain:

$$C_2H_5OCH_2OCH_2CH_2\hat{O}\hat{O}H \rightarrow H_2\hat{O} + C_2H_5OCH_2OCH_2CH\hat{O}, \tag{20}$$

$$\rightarrow H\hat{O}^{\cdot} + 2\,CH_2O + CH_2\hat{O} + C_2H_5^{\cdot}. \tag{21}$$

Some of the substances formed in reactions (5a) to (21) have been found in trace amounts. All substances may be oxidized to produce other reaction products with isotopic distribution other than those presented.

In what it follows we shall examine some of the main reaction products in more detail.

Carbon monoxide

The origin of this compound according to the carbon-14 tracer studies [2] is as follows: about 64% of the total comes from the α carbon atom of the ethoxy group of the ethylal, about 26% comes from the β carbon atom of the same group and about 7% comes from the central carbon atom of the ethylal molecule. Results presented in Table 1 show that 70% of the carbon monoxide contains heavy oxygen. According to the mechanism just proposed, reactions (5a) and (5b) produce carbon monoxide derived from the central carbon atom of ethylal in a 1 : 1 ratio. Therefore, there must be a different source of CO which will produce carbon monoxide containing oxygen-18. This source could be the production of acetyl radical by reaction of the acetaldehyde formed with oxygen or any of the radicals present:

$$CH_3CH\hat{O} + O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot} + CH_3C\hat{O}, \tag{22a}$$

$$CH_3CH\hat{O} + R^{\cdot} \rightarrow RH + CH_3C\hat{O}. \tag{22b}$$

Acetyl radical decomposes easily at the temperature of the experiments [9–11] to produce carbon monoxide and methyl radicals.

Carbon dioxide

This compound has been found with all possible isotopic compositions, in the proportions shown in Table 1. According to C-14 experiments, most carbon dioxide is produced from the central carbon atom of the ethylal molecule. The unlabelled species could be formed through a reaction such as (9) and the species containing only one heavy oxygen atom can be explained with reactions (8) and (18). The species with two oxygen-18 atoms can only be explained if a double attack of oxygen to one carbon atom of the same molecule is accepted. Results obtained in our laboratories with other substances in the gas phase seem to confirm the existence of multiple attack of oxygen atoms to the same molecule.

Acetic acid

Experiments with C-14 [2] show that acetic acid is formed from the ethyl groups of the ethylal molecule. Results shown in this paper confirm this fact. Apparently all acetic acid derives from Radical II [reaction (3b)]. Careful spectrometric measurements indicate that the isotopic distribution is as follows: Unlabelled compound, 2%; species with only one heavy oxygen atom, 49% (both species in equal amounts) and fully labelled compound, 49%. Equations (13a, b) and (14) account for the labelled species. The unlabelled compound is not easily explained but in any case its importance in the reaction mechanism is small, as it is found in only trace amounts. It may be formed through acetaldehyde oxidation.

Ethyl carbonate

The only species found in this study corresponds to the formula $C\hat{O}(OC_2H_5)_2$, which according to the mechanism is produced in the termination reaction (7). This confirms the results obtained in the previous study [2] which showed that all ethyl carbonate is formed from Radical I [reaction (3a)].

Ethyl formate

Three species are produced, with the isotopic distribution shown in Table 1. Reactions (6a), (15) and (17a) produce the unlabelled species while reactions (6b) and (17b) account for the compound labelled in the carbonyl group. Reactions (6a), (6b), (17a) and (17b) will produce equivalent amounts of unlabelled and labelled formate, therefore, the existence of a higher proportion of unlabelled ethyl formate indicates that Radical III decomposes directly according to reaction (15), and that this reaction is important compared with the formation of the cyclic compound [reaction (16)].

Methanol

This compound is formed from the methyl groups of the ethylal molecule, as has been found in a previous study with carbon-14 labelled diethoxy methane [2]. The oxygen-18 species accounts for 94% of the total (Table 1). The mechanism proposed does not show any way of formation of methanol, so it is supposed that the methanol is formed by oxidation of some reaction products, perhaps methyl radical formed in the decomposition of acetyl radical [reactions (22a) and (22b)].

Ethanol

This is an abundant reaction product formed mainly from the ethoxy groups of the ethylal molecule [2], 94% of which contains an oxygen-16 atom, that is, an oxygen atom belonging to the ethylal molecule. According to the mechanism, all ethanol produced should contain no oxygen-18, as shown in reactions (5a, b), (8), (14), (18) and (19). Unlabelled ethoxy radicals are produced in reaction (12) and they may eventually produce unlabelled ethanol. The small amount of labelled ethanol might be a consequence of ethyl radical oxidation [reactions (10), (13a, b) and (21)].

Formaldehyde

It has been found both labelled and unlabelled in similar proportions (Table 1). The series of reactions proposed predict a larger proportion of unlabelled compound. It has been found in a previous study [2] that the greater part of the formaldehyde comes from the terminal carbon atoms of the ethylal molecule, so it is probable that part of the labelled substance be a consequence of oxidation of reaction products, perhaps acetaldehyde.

Acetaldehyde

The most abundant reaction product, is formed from the ethoxy groups of the ethylal [2]. The species with the heavy oxygen atom has been found in greater proportions (Table 1). According to the mechanism proposed this should be so. Some reactions will produce equal amounts of labelled and unlabelled acetaldehyde [reactions (5a, b), (6a, b), (17a) and (17b)]. Other few reactions produce only the labelled species: (10), (12), (15) and (19).

Methoxy ethoxy metane

Only one species has been found, labelled with oxygen-18 in the methoxy group, but the total amount found is small. Its formation is not explained with the proposed mechanisms. Its existence is probably the consequence of the reactions of products. Perhaps reactions (13a) and (13b) take place in a two stage process, with the formation of a radical as in reaction (13c) below:

$$\text{hydroperoxide} \rightarrow \text{H}\hat{\text{O}}^{\cdot} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{CH}_3\text{C}\hat{\text{O}}\text{OH} \qquad (13c)$$

and this radical reacts with the methoxy radical present in the reaction system:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{CH}_3\hat{\text{O}}^{\cdot} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\hat{\text{O}}\text{CH}_3. \qquad (23)$$

Acknowledgement

This work has been carried out with the financial assistance of the Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica, projects 3307.79, 505.82 and 93.84.

References

[1] Burr, J. G.: Tracer Applications for the Study of Organic Reactions. N.Y.: Inters. Publis. 1957.
[2] Molera, M. J., J. A. García Domínguez, A. Rodríguez López and J. M. Santiuste: J. Chem. Soc. Faraday **I**, 73 (1977) 1900.

[3] McFadden, W. H., J. Wasserman, J. Corse, R. E. Lundin and R. Teranishi: Anal. Chem. **36** (1964) 1031.
[4] Cullis, C. F., and C. N. Hinshelwood: Disc. Faraday Soc. **2** (1947) 117.
[5] Forner, S. N., and R. L. Hudson: J. Chem. Phys. **21** (1953) 1374.
[6] Walker, R. W. in: Reaction Kinetics P. G. Ashmore (Ed.) Specialist Periodical Reports, The Chemical Society. London 1975. Vol. 1, p. 161.
[7] Atkinson, R.: Chem. Rev. **86** (1986) 69.
[8] Fish, A.: in Organic Peroxides, Ed. D. Swern, London: John Wiley and Sons, (1970) Vol. I, p. 141.
[9] Pearson, G. S.: J. Phys. Chem. **67** (1963) 1868.
[10] Cundal, R. B., and A. S. Davies: Proc. Roy. Soc., A **290** (1966) 563.
[11] Calbert, J. G., and J. N. Pitts: Photochemistry, N.Y.: John Wiley and Sons (1966).

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · 270 (1989) 2 · S. 297–304

Department of Chemistry, University of Roorkee (India)

Thermodynamic and LFER Studies for the Ag(1) Catalysed Oxidation of Phenols by Peroxydisulphate Ion in Acetone-Water Medium

By **V. K. Gupta**[1]

With 3 Figures and 3 Tables (Received 18th December 1986)

Abstract

The reaction between phenols and persulphate in presence of Ag(1) as catalyst has been studied, at different temperatures, spectrophotometrically. The various thermodynamic parameters for the oxidation of monosubstituted phenols viz., phenol, ortho-, meta and parachlorophenols, ortho-, meta- and paramethylphenols, ortho-, meta and parahydroxyphenols and meta- and paranitrophenols have been reported and their role in deciding the mechanism operative for this oxidation process is discussed. The validity of Isokinetic relationship and Hammet linear free energy relationship has been tested and the results obtained are interpreted. An attempt has been made to correlate all these findings with the mechanism operative and transition state formed in the Ag(1) catalysed oxidation of monosubstituted phenols by peroxydisulphate ion in acetone-water medium.

Introduction

Studies on thermodynamic parameters as well as linear free energy relationships are important in deciding the nature of mechanism for reactions in solution. Ocassionally, differences in activation energies have been used as evidence of a change in the reaction mechanism. A review of the literature on oxidations by persulphate revealed that no attempt has been made to study the effect of various thermodynamic parameters on the mechanism of oxidation of phenols. The kinetics of oxidation of phenols by persulphate ion in alkaline medium (Elbs oxidation) has been studied by a number of workers [1–4]. However, this oxidation process in neutral or acidic medium did not receive much attention. BACON and coworkers [5, 6] reported the Ag(1) catalysed oxidation of phenols and characterized some of the products formed. Later on SRIVASTAVA and SHARMA studied the kinetics of Ag(1) catalysed oxidation of o-cresol [7] and quinol [8] in acetone water medium and suggested that this oxidation follows a mechanism different from that of the Elbs oxidations. They further observed that the nature of the products formed was different from those reported by BACON and coworkers [5]. On the basis of their findings they suggested a radical mechanism for the oxidation of these compounds [7, 8]. In order to have a better understanding of the reaction mechanism a large number of systems must be studied and the effect of different thermodynamic parameters and role of substituents in mechanism should be studied in detail so that the mechanism proposed by SRIVASTAVA and SHARMA can be generalized.

Keeping above end in view a systematic study on various thermodynamic parameters has been made to understand the nature of mechanism operative for this process in

[1] V. K. GUPTA, Department of Chemistry, University of Roorkee, Roorkee-247667 (U. P.), India.

acetone-water medium. Validity of isokinetic relationship [9] and Hammett linear free energy relationship [10] have been tested. The different phenols choosen for these studies are, phenol, ortho-, meta- and para-chlorophenols, ortho-, metal- and paramethylphenols, ortho-, meta- and para-hydroxyphenols and meta- and para-nitrophenols. The results of these studies are presented and discussed in this paper.

Experimental

Materials and Methods

Potassium peroxydisulphate (E. Merck grade) was used after recrystallization from doubly distilled water. Different phenols (BDH/Aldrich make) were used after redistillation or recrystallization. Acetone (BDH, Analar) was used after distilation. All other chemicals used were of Analar or G.R. grade. The oxidation of phenols by peroxydisulphate ion in presence of Ag(I) as catalyst resulted in the formation of coloured products, the progress of the reaction was, therefore, followed by recording absorbance of the starting product at a specific λ_{max} (recorded in Table 1) of the reaction mixture at different intervals of time on Bausch and Lomb spectronic-20 spectrophotometer. Studies were confined to the early stage of the reaction for which the λ_{max} of the reaction mixture, in each case, did not change. Kinetic runs were carried out in 25% (*v*/*v*) acetone-water medium.

Table 1. λ_{max} of the reaction mixture for different phenols; medium 25% (*v*/*v*) acetone-water Temp. 303 K

Phenol	λ_{max} [nm]
Phenol	410
o-chlorophenol	415
m-chlorophenol	400
p-chlorophenol	425
o-methylphenol	400
m-methylphenol	380
p-methylphenol	420
o-hydroxyphenol	350
m-hydroxyphenol	410
p-hydroxyphenol	415
m-nitrophenol	360
p-nitrophenol	380

The reaction between phenols and $S_2O_8^{2-}$ was found to follow a first order kinetics, being first order in persulphate and zero order or nearly zero order in phenol as evaluated by Vant Hoff's differential method. The first order rate constants were evaluated by Swinbourne's time log method [11].

Results and Discussion

The reactions under study were carried out at four different temperatures ranging between 298 K and 319 K and at same concentrations of reactants. The first order rate constants for all these reactions at 303 K and at same concentrations of reactants are reported in Table 2 along—with the Hammett σ values for different substituents.

Table 2. First order rate constant and Hammett σ values for different substituents
Medium 25% (*v*/*v*) acetone-water Temp. 303 K

Substituent	Hammett σ	$k \times 10^3$ min^{-1}
H	0.0	6.12
o-Cl	+0.20	5.48
m-Cl	+0.373	4.86
p-Cl	+0.23	5.21
o-CH_3	−0.14	5.86
m-CH_3	−0.07	5.40
p-CH_3	−0.17	5.12
o-OH	–	17.53
m-OH	+0.12	9.25
p-OH	−0.37	8.25
m-NO_2	+0.71	3.84
p-NO_2	+0.78	3.31

Thermodynamic Parameters and Validity of Isokinetic Relationship

The various thermodynamic parameters viz., energy of activation E_a, entropy of activation, $\Delta S^{\neq}$, free energy of activation, $\Delta F^{\neq}$ and entropy of activation, $\Delta H^{\neq}$ were

Table 3. Different thermodynamic parameters for the oxidation of phenols
$[S_2O_8^{2-}] = 6.25 \times 10^{-3}$ M [Phenol] $= 2.5 \times 10^{-2}$ M
$[AgNO_3] = 5.0 \times 10^{-4}$ M Acetone = 25% (*v*/*v*)
*p*H = 4.8 Temp. = 303 K

Substituent	$A \times 10^{-8}$ s^{-1}	E_a [kJ mol^{-1}]	$-\Delta S^{\neq}$ [JK^{-1} mol^{-1}]	$\Delta F^{\neq}$ [kJ mol^{-1}]	$\Delta H^{\neq}$ [kJ mol^{-1}]
H	7.04	74.1	84.1	97.5	72.1
o-Cl	12.16	75.8	79.5	97.7	73.6
m-Cl	20.46	77.3	75.0	98.0	75.1
p-Cl	14.77	76.2	77.5	97.8	74.3
o-CH_3	10.99	75.5	80.8	97.7	73.2
m-CH_3	3.79	73.5	89.2	98.1	71.1
p-CH_3	15.29	77.1	77.7	98.3	74.8
o-OH	0.10	58.6	118.9	96.3	61.0
m-OH	0.35	65.6	109.0	97.0	64.0
p-OH	0.49	70.2	106.1	96.4	64.3
m-NO_2	10.24	76.4	81.1	98.3	73.7
p-NO_2	25.9	79.8	73.3	97.3	75.1

evaluated by using the rate data at different temperatures. All these reactions were found to obey Arrhenius equation [12]. Different equations were [13] used to calculate the various parameters which are reported in Table 3.

A perusal of the data in Table 3 clearly indicated that all these reactions are characterized by a large negative value of entropy of activation $\Delta S^{\neq}$ and a low value of energy of activation E_a. High negative value of entropy is mainly observed in less polar solvents and suggests the formation of a charged and rigid transition state, which is expected to be strongly solvated. It is expected that the entropy of the activated complex for all these phenols should be nearly of the same order of magnitude as observed in the present studies. However, because of differences in polarity of different phenols the extent of solvation may be different and hence may cause some variation in observed $\Delta S^{\neq}$ [14]. The low values of energy of activation observed in the present studies are characteristic of bimolecular reactions in solution. This also lends support to the postulation made in the proposed mechanism that the rate determining step involves a bimolecular reaction between Ag(1) and peroxydisulphate ion and not the dissociation of $S_2O_8^{2-}$ into two $SO_4^{\dot{-}}$ as supposed for some of other oxidation reactions of peroxydisulphate [15–19] which requires rather a higher energy of activation (110–120 kJ mol^{-1}) [20]. Further the free energy of activation $\Delta F^{\neq}$, in each case, is of a comparable order of magnitude, suggesting, thereby, that the mechanism for the oxidation of all phenols should be similar. The value of frequency factor, A of the order of 10^8 is suggestive of the fact that the reactive species are rather large in size.

The validity of isokinetic relationship [9] [eq. (1)],

$$\Delta H^{\neq} = \beta \Delta S^{\neq} \tag{1}$$

was tested by plotting the values of $\Delta S^{\neq}$ against corresponding $\Delta H^{\neq}$ values (Fig. 1). A perusal of Fig. 1 clearly indicates that the points for various phenols, studied, lie

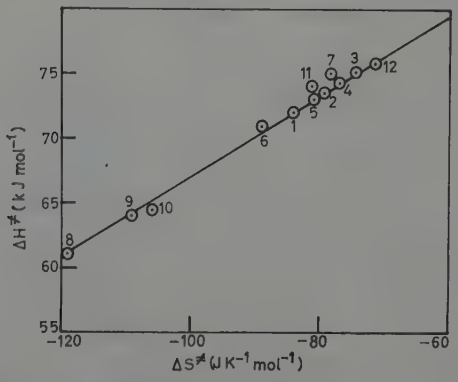


Fig. 1. Isokinetic Plot

(1) phenol (2) o-Chlorophenol (3) m-Chlorophenol (4) p-Chlorophenol (5) o-Methylphenol (6) m-Methylphenol (7) p-Methylphenol (8) o-hydroxyphenol (9) m-hydroxyphenol (10) p-hydroxyphenol (11) m-nitrophenol (12) p-nitrophenol.

on a linear plot. (Correlation coefficient being 0.98) showing, thereby, that the isokinetic relationship is being obeyed in the present studies. The value if isokinetic temperature, β, the slope of the isokinetic line, came out to be 338.4 K. The validity of isokinetic relationship further suggested that the basic mechanism for all these reactions should be similar. The near constancy in $\Delta F^{\ddagger}$ values, in Table 3, may be explained on the basis of isokinetic relationship that for a series of compounds of slightly different structures but undergoing the reaction essentially by the same mechanism, $\Delta F^{\ddagger}$ may be more or less constant with relative changes in $\Delta H^{\ddagger}$ and $\Delta S^{\ddagger}$, as pointed out by Leffeler [9]. The values of β obtained for present system is well above the experimental temperature employed in the studies, under consideration, suggesting that these reactions are enthalpy controlled [21]. This fact is further supported by the observation that the reaction with lowest energy of activation has the highest rate while that with highest energy of activation has the lowest rate (Table 2 and 3).

Studies in Hammett Linear Free Energy Relationship

The first order rate constants and Hammett σ values [22, 23] for different phenols are given in Table 2 as mentioned earlier. The σ values for meta- and para-substituents were taken from the work of McDaniel and Brown [24] and for ortho-substituents these were calculated by the least squares method using Clark and Perrin's equation [25]. It is evident from data in Table 2 that the presence of electron withdrawing groups in the phenol nucleus retards the reaction rate whereas the rate was appreciably accelerated by the presence of electron releasing groups.

The correlation of rate data with the Hammett σ values is shown in Fig. 2 and 3. The data are plotted in two ways. Figure 2 assumes that the attack occurs at the oxygen of phenolic group while in Fig. 3 the rate limiting attack has been assumed at carbon. One might expect that for the phenols with meta-substituents, rate limiting attack at oxygen should correlate with σ_m while rate limiting attack at the carbon para to meta substituent would give a better correlation of log k with σ_p of the substituents. It is well known that the carbon atom between OH group and meta substituent is not attacked as the steric considerations weigh against it [26]. Similarly for p-substituted phenols,

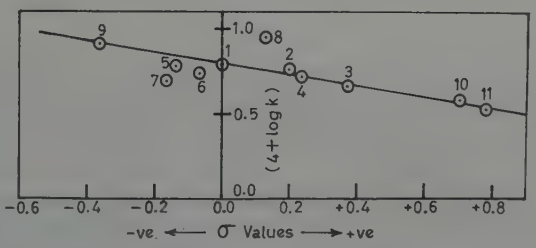


Fig. 2. Hammett Plot Assuming Rate Limiting Attack at Oxygen of OH group for Different Substituents
(1) –H (2) o-Cl (3) m-Cl (4) p-Cl (5) o-CH_3 (6) m-CH_3 (7) p-CH_3 (8) m-OH (9) p-OH (10) m-NO_2 (11) p-NO_2

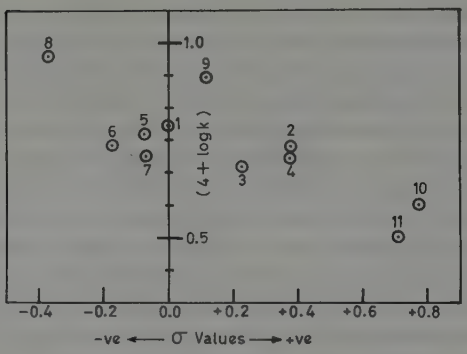


Fig. 3. Hammett Plot Assuming Rate Limiting Attack at carbon ortho to oxygen of –OH group for Different Substituents
(1) –H (2) o-Cl (3) m-Cl (4) p-Cl (5) o-CH_3 (6) m-CH_3 (7) p-CH_3 (8) m-OH (9) p-OH (10) m-NO_2 (11) p-NO_2

attack at oxygen would be expected to correlate with σ_p while attack at carbon carrying the OH group should have a better correlation with the σ_m. Further, for the ortho-substituted phenols, the attack at oxygen of the OH group should show a better correlation between log k and σ_0 while for attack on carbon a better correlation would be obtained between log k and σ_m.

A perusal of Figs. 2 and 3 clearly indicates that a good overall correlation exists only for the plot that assumes attack at oxygen of the phenolic group (Fig. 2) rather than at the carbon ortho to oxygen. Further, the correlation coefficient for Fig. 2 came out to be 0.96, which point to a fairly good correlation, while for Fig. 3 it came to be only 0.78. The reaction constant, p, the slope of Fig. 2 for the oxidation of mono subsituted phenols in acetone-water medium came out to be +0.32 which indicates that the reaction is retarded by the presence of electron withdrawing groups in the benzene ring.

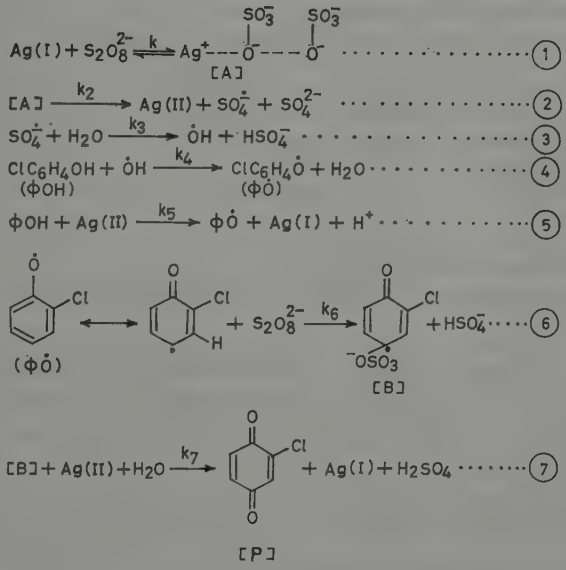
Mechanism

Before proposing a reaction scheme for the process, under study, it is worthwhile to mention here that the rate was found to be greatly inhibited by allyl acetate and acryl amide in case of each phenol oxidation and the products of oxidation were different for different phenols depending upon the nature of the substituents present in the ring [27, 28]. Inhibition of rate by allyl acetate and acrylamide suggested the involvement of radicals or radical ion in the mechanism, which is also supported by the low values for energy of activation. Further, since Ag(1) catalysed oxidation of phenols by peroxydisulphate shows (i) great susceptibility to trace of impurities, (ii) presence of induction period, (iii) dependence of rate constant on initial [peroxydisulphate], it seems reasonable to assume that the reaction follows a radical mechanism and that the attack of

radical on the phenol substrate does not influence the kinetics appreciably. Becon and coworkers have also suggested [6] that the process should be a radical one.

To decide whether ionization of phenol to give phenolate ion is a deciding step in the mechanism of oxidation of phenols, the ionic character (i) of $\Phi - X$ bond (where Φ represents the benzene ring and X the substituent) as given by Sekigawa [29] for different substituents was plotted against $k'/k'H$, for all these cases. No correlation was found to exist in these cases, suggesting, thereby, that the ionization of phenols is not the rate determining step in the oxidation of phenols in acetone-water medium.

Thus on the basis of above arguments a mechanism as shown in Scheme 1 can be suggested for the oxidation of phenols (taking the example of o-chlorophenol).



Scheme 1. Oxidation of o-Chlorophenol

In the proposed mechanism the first step is the rate determining step. The transition state, A, formed in step 1 then decomposes in step 2, to give Ag(II) and sulphate radical ion $SO_4^{\cdot-}$. The $SO_4^{\cdot-}$ thus formed can attack one molecule of water to give $\dot{O}H$, step 3. The reactive species Ag(II), $SO_4^{\cdot-}$ and $\dot{O}H$ then can attack the phenolic group of the phenol to give radical $\Phi O^{\cdot}$, which on further oxidation by either $S_2O_8^{2-}$ or Ag(II) or $SO_4^{\cdot-}$ can give the corresponding p-benzoquinone [P], the product which has been estimated for studying the kinetics. It is worthwhile to mention that the ESR studies by Chawla and coworkers [30] have shown the presence of $SO_4^{\cdot-}$ and $\dot{O}H$ radicals in Ag(I)–$S_2O_8^{2-}$ redox system.

Applying the steady state treatment to the radicals, the following kinetic rate law is obtained:

$$\frac{d[P]}{dt} = Kk_2[Ag(I)]\,[S_2O_8^{2-}] \tag{8}$$

The above equation satisfies the kinetic behaviour observed in the present studies.

References

[1] Elbs, K.: J. prakt. **48** (1893) 179.
[2] Baker, W., and N. C. Brown: J. chem. Soc. (1948) 2303.
[3] Behrman, E. J., and P. P. Walker: J. Amer. chem. Soc. **48** (1962) 3454.
[4] Behrman, E. J.: J. Amer. chem. Soc. **85** (1963) 3478.
[5] Bacon, R. G. R., R. W. Bott, J. R. Doggart, R. Grime and D. J. Munro: Chemy Ind. (1953) 897.
[6] Bacon, R. G. R., R. Grime and D. J. Munro: J. chem. Soc. (1954) 2275.
[7] Srivastava, S. P., and L. D. Sharma: Indian J. Chem. **11** (1973) 17.
[8] Srivastava, S. P., and Lakshmi Datt: Indian J. Chem. **9** (1971) 950.
[9] Leffler, J. E.: J. Org. Chem. **20** (1955) 1202; **31** (1966) 533.
[10] Hammett, L. P.: Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York (1970).
[11] Swinbourne, E. S.: J. Chem. Soc. (1960) 2371.
[12] Leidler, K. J.: Reaction Kinetics, Vol. I (1966) 86.
[13] Gupta, V. K.: Thermochimica Acta **60** (1983) 389.
[14] Voladimir, I. M., A. O. Osip and A. Z. Yuria: Dipole Moment in Organic Chemistry (Plenum Press, N.Y.) 1970.
[15] Po, H. N., and T. L. Allen: J. Amer. chem. Soc. **90** (1968) 1127.
[16] Gallopo, A. R., J. O. Edwards and J. E. McIsaac: J. Amer. Chem. Soc. **88** (1966) 3891.
[17] Subbaraman, L. R., and M. Santappa: Z. phys. Chemie **4** (1966) 163; **48** (1966) 172.
[18] Ben-Zui, E.: J. Phys. Chem. **67** (1963) 2698, Inorg. Chem. **6** (1967) 1143.
[19] Remy, D. E., R. E. Whitfield and H. L. Needless: Chemie Commun. (1967) 681.
[20] Bontchev, P. R., and A. A. Alexsiev: J. Inorg. Nucl. Chem. **32** (1970) 2237.
[21] Pearson, R. G.: J. Chem. Phys. **207** (1952) 1478.
[22] Brown, H. C.: Steric Effect in Conjugated Systems, edited by G. W. Gray (London: Butterworths) 1958.
[23] Stock, L. M., and H. C. Brown: Adv. Phys. Org. Chem. **1** (1963) 35.
[24] McDaniel, D. H., and H. C. Brown: J. Org. Chem. **23** (1958) 420.
[25] Clark, J., and D. D. Perrin: Q. Rev. Chem. Soc. **18** (1964) 295.
[26] Boyland, E., and P. Smis: J. Chem. Soc. (1954) 980.
[27] Gupta, V. K., and S. P. Srivastava: (Unpublished work).
[28] Srivastava, S. P., V. K. Dua and A. K. Shukla: Indian J. Chem. **16B** (1978) 837.
[29] Sekigawa, K.: Tetrahedron **28** (1972) 515.
[30] Chawla, Om P.: J. Phys. Chem. **79** (1975) 2693.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · 270 (1989) 2 · S. 305–314

Kombinat VEB Chemische Werke Buna und Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg

Das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht der binären Systeme Acetaldehyd/Propylenoxid, Acetaldehyd/Methylformiat und Propylenoxid/Propanol-2 bei 101,325 kPa

Von **M. Mühlenbruch**[1] und **G. Figurski**[2]

Mit 3 Abbildungen und 7 Tabellen (Eingegangen am 21. Mai 1987)

Zusammenfassung

Es werden die experimentellen Siedetemperaturen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Flüssigphase für 101.325 kPa der Systeme Acetaldehyd/Propylenoxid, Acetaldehyd/Methylformiat und Propylenoxid Propanol-2, die Parameterwerte der Redlich-Kister-, Wilson-, NRTL- und UNIQUAC-Gleichung sowie die Fehler des Ausgleichs mitgeteilt. Die mit der klassischen Regressionsmethode (Barker-Verfahren) erhaltenen Ergebnisse der Modellberechnungen werden mit denen verglichen, die sich bei Anwendung der Maximum-Likelihood-Methode, die die Fehler aller Meßgrößen berücksichtigt, ergeben. Ferner werden die mit der besten Modellierungsvariante ermittelten Dampfzusammensetzungen aufgeführt.

Einleitung

In Fortführung der Arbeiten zum Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht binärer Systeme unter isobaren Bedingungen als Grundlage für Destillationsrechnungen wurden die Systeme

Acetaldehyd(1)/Propylenoxid(2) (I)

Acetaldehyd(1)/Methylformiat(2) (II)

Propylenoxid(1)/Propanol-2(2) (III)

untersucht.

Die experimentellen Daten des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts wurden durch isobare Messungen der Siedetemperaturen T und der Zusammensetzung der flüssigen Phase x ermittelt. Die Berechnung der Dampfzusammensetzung erfordert die Schätzung der Parameterwerte einer Modellgleichung zur Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten. Im Rahmen dieser Arbeit werden neben den experimentellen Daten, die Modellierungsergebnisse, die mit unterschiedlichen Modellgleichungen erhalten wurden, vorgestellt. Die Parameterermittlung erfolgte nach zwei mathematischen Schätzprinzipien.

Experimentelle Methoden

Für die Systeme I und II wählten wir wegen der geringen Flüchtigkeitsunterschiede der Komponenten dieser Mischungen in Analogie zu [1, 2] als Meßmethode die Ebullio-

[1] Dr. Ing. Maryke Mühlenbruch, Kombinat VEB Chemische Werke Buna Schkopau, DDR-4212.

[2] Dr. Günter Figurski, jetzt Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, Schloßberg 2, Halle, DDR-4020.

metrie. Zum Einsatz kam ein in [2] beschriebenes Ebulliometer vom Van-Pelt-Typ [3] mit einem Flüssigkeitsvolumen von 2,5 ml. Die durch Einwägen erhaltene Konzentration der flüssigen Phase wurde um den Betrag, der sich durch Verdampfen eines Teils der Mischung in den Dampfraum ergibt, korrigiert [4]. Zur ebulliometrischen Methode vgl. auch [5, 6].

Zur Messung von Gleichgewichtsdaten des Systems III mit einem größeren Flüchtigkeitsunterschied der Komponenten wurde eine modifizierte Scatchard-Umlaufapparatur [7, 6] mit magnetischer Rührung der Flüssigkeit im Probegefäß für die Flüssigphase eingesetzt. Umlaufapparaturen gestatten prinzipiell die Messung der vollständigen Gleichgewichtsdaten. Hier wurde jedoch auf die experimentelle Bestimmung der Dampfzusammensetzung verzichtet.

Die eingesetzten Substanzen hatten eine Reinheit von größer als 99,8%.

Der experimentelle Fehler des Molenbruchs der Komponente 1 in der Flüssigphase x_1 wird mit kleiner als 0,005 angegeben. Die Genauigkeit der Temperaturmessung lag bei $\pm 0{,}02$ K der IPTS-68 und die der Druckmessung bei 0,07 kPa. Vgl. [1].

Ergebnisse und Diskussion

Die gemessenen Dampfdrücke der reinen Komponenten wurden unter Verwendung der Antoine-Gleichung

$$\lg P\,[\mathrm{kPa}] = A - B/(C + t\,[^\circ\mathrm{C}]) \qquad (1)$$

ausgeglichen. Die Antoine-Konstanten, gültig für den Druckbereich von 8 ... 102 kPa, sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Gleichzeitig erfolgt ein Literaturvergleich für die Siedetemperatur bei 101,325 kPa. Die experimentellen Gleichgewichtsdaten der binären Systeme I, II und III für 101,325 kPa sind in den Tab. 2 bis 4 aufgeführt. Dabei bezeichnet x_1 den Molenbruch der Komponente 1 in der Flüssigphase, T die Systemtemperatur und P den Systemdruck.

Die zur Ermittlung der Dampfzusammensetzung benötigten Aktivitätskoeffizienten wurden unter Verwendung folgender Modellgleichungen berechnet: Redlich-Kister-

Tabelle 1. Daten der reinen Stoffe (Antoine-Konstanten A_i, B_i, C_i; Siedetemperatur in °C bei 101,325 kPa t_{Bi}; Konstanten der UNIQUAC-Gleichung r_i, q_i; Molvolumina V_i [ml/mol]

	Acetaldehyd	Propylenoxid	Methylformiat	Propanol-2
A_i	6,332313	6,439332	6,478502	6,865112
B_i	1099,81	1241,56	1216,48	1359,517
C_i	233,945	245,783	240,370	197,527
t_{Bi}	20,25	34,25	31,60	82,24
	20,00 [15]	34,22 [17]	31,98 [17]	82,26 [17]
	20,35 [2]	35,0 [15]	32,0 [15]	
r_i	1,8991 [17]	2,2663 [17]	2,1298 [17]	2,7791 [17]
q_i	1,7960 [17]	1,8560 [17]	2,0360 [17]	2,5080 [17]
V_i	56,62 [17]	70,75 [17]	62,11 [17]	76,92 [17]

Tabelle 2. Experimentelle Gleichgewichtsdaten (x_1, t[°C]) und mit der RK-2-Gleichung (Barker-Verfahren) berechnete Dampfzusammensetzung $y_1^{(ber)}$ des Systems Acetaldehyd(1)/Propylenoxid(2) bei 101,325 kPa

x_1	$y_1^{(ber)}$	t [°C]
0,046	0,0757	33,39
0,132	0,2059	31,82
0,211	0,3136	30,50
0,312	0,4368	28,91
0,420	0,5533	27,22
0,475	0,6073	26,41
0,555	0,6803	25,40
0,660	0,7674	24,02
0,725	0,8171	23,30
0,833	0,8936	22,08
0,894	0,9339	21,36
0,951	0,9700	20,70

Tabelle 3. Experimentelle Gleichgewichtsdaten (x_1, t [°C]) und mit der NRTL-Gleichung (Barker-Verfahren) berechnete Dampfzusammensetzung $y_1^{(ber)}$ des Systems Acetaldehyd(1)/Methylformiat(2) bei 101,325 kPa

x_1	$y_2^{(ber)}$	t [°C]
0,070	0,1041	30,62
0,156	0,2227	29,45
0,237	0,3256	28,39
0,309	0,4105	27,48
0,418	0,5284	26,17
0,507	0,6161	25,13
0,614	0,7125	23,96
0,725	0,8036	22,82
0,759	0,8299	22,48
0,855	0,9008	21,56
0,952	0,9680	20,67

Gleichung mit 2 und 3 Parametern (RK-2, RK-3), Wilson-, NRTL- und UNIQUAC-Gleichung. Die Parameterwerte der Modellgleichungen wurden zum einen nach dem Barker-Verfahren [8] (klassische Regression (KR)) und zum anderen nach der Maximum-Likelihood-Methode (ML) berechnet, dabei konnte ein Rechenprogramm von [9] genutzt werden. Zur Anwendung der Maximum-Likelihood-Methode vgl. auch [10, 11] und FIGURSKI in [12]. Die Berechnung nach dem Barker-Verfahren erfolgt unter der Annahme, daß x und T fehlerfrei gemessen werden können. Die Parameterschätzung nach der Maximum-Likelihood-Methode berücksichtigt die Fehler aller Meßgrößen.

Die Ergebnisse der Modellberechnungen für das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht, die unter Vernachlässigung des Realverhaltens der Dampfphase durchgeführt wurden,

Tabelle 4. Experimentelle Gleichgewichtsdaten x_1, P [kPa], t [°C] mit der Redlich-Kister Gleichung mit 3 Parametern unter Verwendung der Maximum-Likelihood-Methode berechnete Residuen $\overline{\Delta x_1}$, $\overline{\Delta T}$, $\overline{\Delta P}$ und Dampfzusammensetzungen $y_1^{(ber)}$. Redlich-Kister-Parameter gemäß Tab. 7

Experimentelle Daten			Berechnete Größen			
x_1	t [°C]	P [kPa]	$100\overline{\Delta x_1}$	$\overline{\Delta T}$	$\overline{\Delta P}$[kPa]	$y_1^{(ber)}$
0,022	79,50	101,325	−0,19	−0,007	0,018	0,1260
0,037	77,95	101,325	−0,08	−0,003	0,008	0,1919
0,046	76,85	101,325	−0,18	−0,006	0,018	0,2357
0,068	74,82	101,325	0,12	0,005	−0,013	0,3128
0,093	72,23	101,325	0,13	0,005	−0,015	0,4013
0,109	70,50	101,325	0,00	0,000	0,000	0,4550
0,125	69,20	101,325	0,24	0,010	−0,031	0,4935
0,138	67,99	101,325	0,25	0,011	−0,033	0,5270
0,150	66,40	101,325	−0,26	−0,012	0,036	0,5674
0,177	64,13	101,325	−0,20	−0,010	0,028	0,6219
0,206	61,94	101,325	−0,05	−0,002	0,006	0,6696
0,242	59,32	101,325	0,00	0,000	−0,001	0,7205
0,255	58,36	101,325	−0,07	−0,004	0,013	0,7375
0,322	54,30	101,325	0,05	0,004	−0,011	0,8023
0,389	50,85	101,325	0,04	0,004	−0,012	0,8482
0,511	46,00	101,325	0,06	0,007	−0,020	0,9013
0,619	42,70	101,325	−0,06	−0,010	0,029	0,9313
0,722	40,20	101,325	−0,03	−0,005	0,015	0,9521
0,820	38,10	101,325	0,03	0,006	−0,015	0,9690
0,929	35,85	101,325	0,11	0,019	−0,059	0,9871

Δ = gemessener, − berechneter Wert

Tabelle 5. Parameterwerte der Modellgleichungen und Fehler des Ausgleichs für das System Acetaldehyd(1)/Propylenoxid(2) bei 101,325 kPa

Modell-gleichung	Schätz-prinzip	Parameter			Fehler des Ausgleichs			
		c_1	c_2	c_3	$100\overline{\Delta x}$	$\overline{\Delta T}$	$\overline{\Delta P}$	S
RK-2	KR	0,0188	0,0110	–	–	–	0,115	1296
	ML	0,0188	0,0109	–	0,04	0,017	0,032	14,1
Wilson	KR	−303,14	543,69	–	–	–	0,118	1360
	ML	−305,16	546,67	–	0,04	0,017	0,032	14,8
NRTL	KR	819,83	−615,85	0,7511	–	–	0,118	1352
	ML	816,68	−614,78	0,7456	0,04	0,018	0,032	14,7
UNIQUAC	KR	−566,33	546,29	–	–	–	0,118	1363
	ML	−563,09	542,29	–	0,04	0,017	0,031	14,8

Tabelle 6. Parameterwerte der Modellgleichungen und Fehler des Ausgleichs für das System Acetaldehyd(1)/Methylformiat(2) bei 101,325 kPa

Modell-gleichung	Schätz-prinzip	Parameter			Fehler des Ausgleichs			
		c_1	c_2	c_3	$100\overline{\Delta x}$	$\overline{\Delta T}$	$\overline{\Delta P}$	S
RK-2	KR	0,0163	0,0132	–	–	–	0,016	25,2
	ML	0,0163	0,0132	–	0,01	0,003	0,0003	0,53
Wilson	KR	−844,25	1201,41	–	–	–	0,0124	15,3
	ML	−844,43	1201,69	–	0,01	0,002	0,0002	0,33
NRTL	KR	1018,64	−758,60	0,6851	–	–	0,011	13,8
	ML	1019,05	−758,87	0,6851	0,01	0,002	0,0002	0,29
UNIQUAC	KR	1105,78	−877,75	–	–	–	0,0132	16,4
	ML	1105,17	−877,34	–	0,01	0,002	0,0002	0,35

Tabelle 7. Parameterwerte der Modellgleichungen und Fehler des Ausgleichs für das System Propylenoxid/Propanol-2 bei 101,325 kPa

Modell-gleichung	Schätz-prinzip	Parameter			Fehler des Ausgleichs			
		c_1	c_2	c_3	$100\overline{\Delta x}$	$\overline{\Delta T}$	$\overline{\Delta P}$	S
RK-2	KR	0,4444	0,2083	–	–	–	0,392	1201
	ML	0,4440	0,2063	–	0,11	0,006	0,019	43,3
RK-3	KR	0,4444	0,2063	−0,0063	–	–	0,386	1191
	ML	0,4444	0,2062	0,0065	0,11	0,006	0,019	42,1
Wilson	KR	−920,75	3273,97	–	–	–	0,885	4357
	ML	−728,64	2830,26	–	0,26	0,020	0,060	267
NRTL	KR	4453,89	−2007,65	0,2929	–	–	0,749	3153
	ML	5649,65	−3078,69	0,1834	0,23	0,017	0,050	182
UNIQUAC	KR	2025,12	−1023,30	–	–	–	0,888	4476
	ML	1656,04	− 803,14	–	0,26	0,019	0,057	258

sind in den Tab. 5 bis 7 in Form der Parameterwerte der Modellgleichungen c_k, der durchschnittlichen absoluten Fehler des Ausgleichs $\overline{\Delta x_1}$, $\overline{\Delta T}$ und $\overline{\Delta P}$ sowie der minimalen Fehlerquadratsummen S angegeben. Die für Berechnungen mit der UNIQUAC-Gleichung verwendeten relativen van der Waalsschen Volumina r_i und relativen van der Waalsschen Oberflächen q_i sind ebenso wie die Molvolumina der reinen Komponenten V_i, die in der Wilson-Gleichung als Konstanten auftreten, in der Tab. 1 zusammengestellt. Zur Schreibweise der Modellgleichungen vergleiche [9]. Für die Parameter der Modellgleichungen in den Tab. 5, 6 und 7 gelten folgende Festlegungen:

$c_k = b_{12k} \quad (k = 1, ..., 3)$ [9] (Redlich-Kister)

$c_1 = \lambda_{12} - \lambda_{11},\ c_2 = \lambda_{21} - \lambda_{22}$ [9] (Wilson)

$c_1 = g_{12} - g_{11},\ c_2 = g_{21} - g_{22},\ c_3 = \alpha_{12}$ [9] (NRTL)

$c_1 = u_{12} - u_{11},\ c_2 = u_{21} - u_{22}$ [9] (UNIQUAC)

Als Standardabweichungen der Meßgrößen für die Parameterschätzung nach der Maximum-Likelihood-Methode wurden vorgegeben:

$\sigma_x = 0{,}001$, $\sigma_T = 0{,}025$ K, $\sigma_P = 0{,}067$ kPa für das System I,

$\sigma_x = 0{,}001$, $\sigma_T = 0{,}02$ K, $\sigma_P = 0{,}013$ kPa für das System II und

$\sigma_x = 0{,}001$, $\sigma_T = 0{,}02$ K, $\sigma_P = 0{,}067$ kPa für das System III.

Für die experimentellen Werte der Systeme I und II erbringt der Ausgleich unter Verwendung unterschiedlicher Modellgleichungen nur sehr geringe Unterschiede im Fehler des Ausgleichs, so daß keine Modellgleichung besonders hervorgehoben werden kann. Die Unterschiede zwischen den Parameterwerten berechnet nach dem Barker-Verfahren oder der Maximum-Likelihood-Methode sind mit Ausnahme der NRTL-Parameter ebenfalls gering. Aus diesem Grunde sollte beim Ausgleichen experimenteller Daten für technische Zwecke dem Barker-Verfahren der Vorzug gegeben werden, wenn, wie im Fall der Systeme I und II, die Komponenten nur geringe Flüchtigkeitsunterschiede besitzen und die Daten kleine experimentelle Fehler aufweisen.

In den Abb. 1 und 2 sind die berechneten Dampfzusammensetzungen (Molenbruch y) in der Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Flüssigphase im Vergleich mit Literaturdaten dargestellt. Die Literaturdaten für das System I [13, 14] (Abb. 1) und

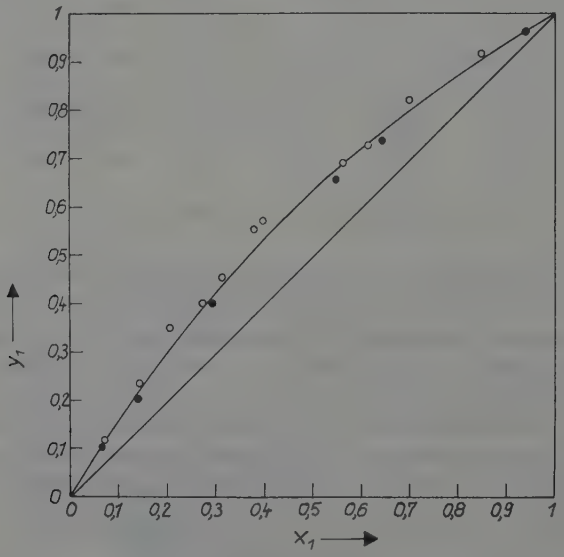


Abb. 1. Phasengleichgewicht des Systems Acetaldehyd(1)/Propylenoxid(2) bei 101,325 kPa.
● FROLOV et al. [13],
○ GELPERIN et al. [14],
– berechnet aus T/x-Daten (RK-2)

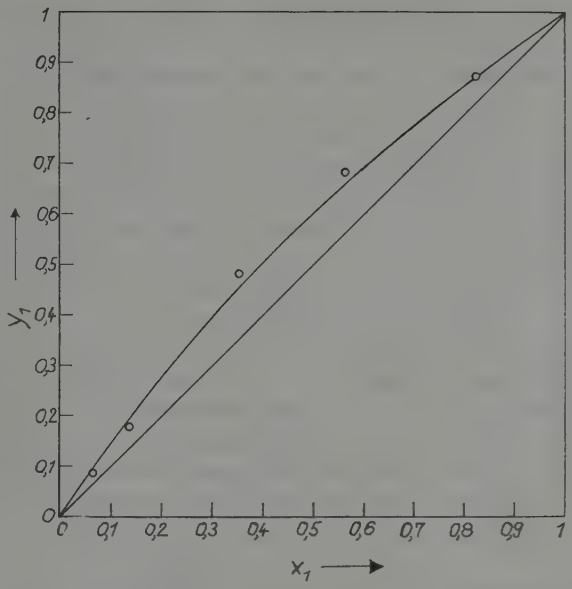


Abb. 2. Phasengleichgewicht des Systems Acetaldehyd(1)/Methylformiat(2) bei 101,325 kPa.
○ GELPERIN et al. [14],
— berechnet aus T/x-Daten (NRTL)

das System II [14] (Abb. 2) haben sich bei Anwendung des Fredenslund-Tests [16] als thermodynamisch inkonsistent erwiesen.

Die Notwendigkeit, bei der Parameterschätzung in nichtlinearen Modellen des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts auch die Maximum-Likelihood-Methode einsetzen zu müssen, wird am isobaren Datensatz (P = 101,325 kPa) des Systems III demonstriert. Die Komponenten dieses Systems besitzen für 101,325 kPa eine Siedetemperaturdifferenz von etwa 48 K.

Die mit dem Barker-Verfahren erhaltenen $\overline{\Delta P}$ (Tab. 7) zeigen, daß die untersuchten zwei- und dreiparametrigen Modellgleichungen nicht in der Lage sind, das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht dieses Systems innerhalb der Meßgenauigkeit zu beschreiben. Auch eine Erhöhung der Parameterzahl der Redlich-Kister-Gleichung (RK-4) führt zu keiner signifikanten Verbesserung des Ausgleichs ($\overline{\Delta P}$ = 0,39 kPa). Erst durch die Anwendung der Maximum-Likelihood-Methode wird es möglich, die gemessenen P-x-t-Daten mit der Redlich-Kister-Gleichung wiederzugeben (Tab. 7). Der Fehler für den Gesamtdruck reduziert sich auf etwa 5% und $\overline{\Delta x_1}$ und $\overline{\Delta T}$ verbleiben mit etwa 0,1 Mol-% bzw. <0,01 K innerhalb der angegebenen Meßgenauigkeit. Die Meßwerte sind demzufolge konsistent.

In den Abb. 3a bis d sind die Residuen der Redlich-Kister-Gleichung und der UNIQUAC-Gleichung in Abhängigkeit von der Variablen x_1 sowohl für das Barker-Ver-

fahren als auch für die Maximum-Likelihood-Methode dargestellt. Die Abbildungen zeigen für die Redlich-Kister-Gleichung die bereits diskutierte Konsistenz der Meßwerte, wenn die Maximum-Likelihood-Methode zur Parameterschätzung eingesetzt wird. Die Residuen verteilen sich um ein Nullmittel und es sind keine systematischen Abweichungen erkennbar. Demgegenüber führt bei Verwendung der UNIQUAC-Gleichung die Maximum-Likelihood-Methode zwar zu einer Verbesserung des Ausgleichs, beseitigt jedoch nicht die systematischen Abweichungen in den Residuen. Gleiches gilt für die hier nicht graphisch dargestellten Ergebnisse mit der Wilson- und NRTL-Gleichung. Somit ist für das System III die empirische Redlich-Kister-Gleichung den halbtheoretischen Modellgleichungen auf der Basis der lokalen Molenbrüche (Wilson-, NRTL-, UNIQUAC-Gleichung) überlegen.

Wird bei der Auswertung der experimentellen Daten des Systems III die Maximum-Likelihood-Methode verwendet, so ändern sich die Parameterwerte der Redlich-Kister-Gleichung gegenüber denen, die mit dem Barker-Verfahren gewonnen wurden, maximal in der 3. Stelle, während bei den Modellgleichungen auf der Grundlage der lokalen Molenbrüche eine signifikante Änderung der Parameterwerte auftritt, wodurch sich die Fähigkeit dieser Modelle, das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht von höherkomponentigen Systemen aus den binären Kombinationen vorherzusagen, wesentlich verändert.

Wie die Untersuchungen zeigen, hilft die Maximum-Likelihood-Methode nicht nur die Güte der Anpassung zu verbessern, sondern auch Entscheidungen bezüglich der

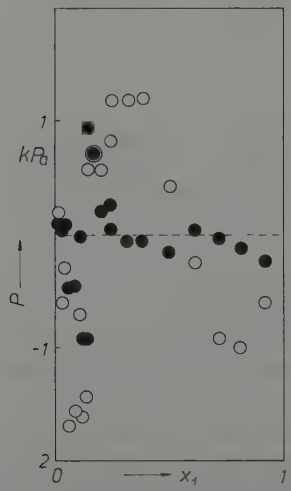


Abb. 3a. Differenz zwischen dem gemessenen und dem experimentellen Dampfdruck des Systems Propylenoxid(1)/Propanol-2(2) bei 101,325 kPa berechnet mit dem Berker-Verfahren.
○ UNIQUAC-Gleichung
● Redlich-Kister-Gleichung (RK-2)

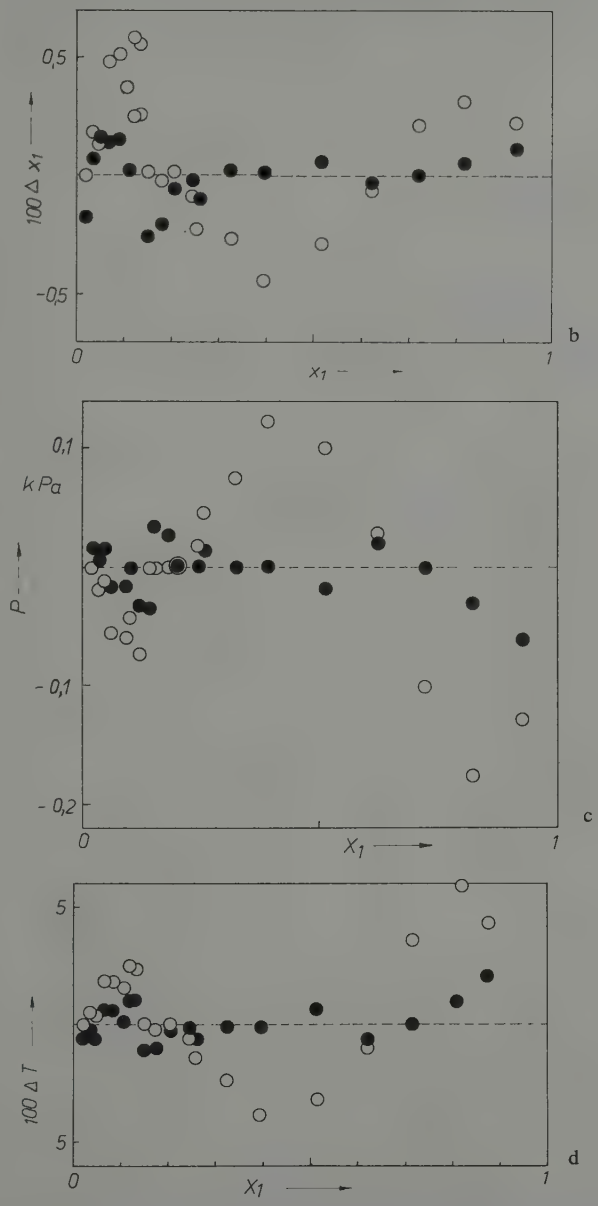


Abb. 3b bis 3d. Mit der Maximum-Likelihood-Methode berechnete Residuen in Abhängigkeit von x_1 für das System Propylenoxid(1)/Propanol-2(2) bei 101,325 kPa.

○ UNIQUAC-Gleichung

● Redlich-Kister-Gleichung (RK-2)

Eignung einer Modellgleichung für die Beschreibung eines experimentellen Gleichgewichtsdatensatzes zu treffen.

Schrifttum

[1] FIGURSKI, G., und M. MÜHLENBRUCH: Z. phys. Chemie **259** (1978) 357.
[2] MÜHLENBRUCH, M., und G. FIGURSKI: Z. phys. Chemie **261** (1980) 376.
[3] VAN PELT, J. G.: Recueil **80** (1961) 1023.
[4] FIGURSKI, G.: Dissertation A, Rostock 1974.
[5] BÖRNERT, H., J. DEPERSDORF, G. FIGURSKI und U. VON WEBER: Wiss. Z. Univ. Rostock **31** (1982) M. H. 5, S. 73.
[6] FIGURSKI, G.: Wiss. Z. Halle XXXIV '85 M. H. 1. S. 129.
[7] SCATCHARD, G., und L. B. TICKNOR: J. Amer. Chem. Soc. **74** (1952) 3724.
[8] BARKER, J. A.: Austral. J. Chem. **6** (1953) 207.
[9] HÁLA, E., K. AIM, T. BOUBLÍK, J. LINEK und I. WICHTERLE: Rovnováha kapilina-pára za normálnich a nizkych tlaků, Prag 1982.
[10] ANDERSON, T. F., et al.: AIChE J. **24** (1978) 20.
[11] FIGURSKI, G., und S. MALANOWSKI: Chem. Biochem. Eng. Q. **2** (1988) 19.
[12] SCHWETLICK, H., und V. TILLER: Technometrics, **20** (1985) 17.
[13] FROLOV, W. F., et al.: Zhur. prikl. Khim. **44** (1970) 2045.
[14] GELPERIN, N. I.: Zhur. prikl. Khim. **49** (1976) 880.
[15] DEIZENROT, I. W., et al.: Zhur. prikl. Khim. **45** (1972) 1137.
[16] FREDENSLUND, A., et al.: Vapour-Liquid-Equilibria using UNIFAC, A Group-Contribution Method, Amsterdam: Elsevier 1977.
[17] GMEHLING, J., und U. ONKEN: Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Frankfurt/Main: Dechema 1977.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · **270** (1989) 2 · S. 315–320

Institute of Physical Chemistry, Bulgaria

Vapour Pressure of Undercooled Melts

By **I. Avramov** and **I. Gutzow**[1]

With 6 Figures (Received 7th May 1987)

Summary

A new method is described to measure the vapour pressure of undercooled liquids. It is based on determining the temperature T_s at which the undercooled liquid phase is in equilibrium with a crystalline phase sustained at another temperature T_{ev}. The vapour pressure of undercooled liquid diphenyl, naphtalene and thymol is measured. The enthalpies of melting of the mentioned substances are also determined.

1. Introduction

The knowledge of the vapour pressure, P_f, of undercooled melts is of essential importance for determination of the thermodynamic driving force

$$\Delta\mu = RT \ln [P_f(T)/P_c(T)] \tag{1}$$

for crystallization. In eq. (1), T, is the temperature, R, is the gas constant and, P_c, is the vapour pressure of the corresponding crystalline phase of the same substance. Up to now there is no method, however, to measure P_f in the interesting temperature range of maximal crystallization rate. The difficulties are connected with the extremely short time of crystallization. Undercooled melts are difficult in handling, they easily crystallize when touched. In some cases the crystallization time is even less then one second. For that reason we developed a new method in which the vapour pressure of the undersooled liquid was measured in the very moment of its appearance as a condensate on an appropriate substrate placed in a vacuum cell.

2. Description of Experimental Method

The experiments were performed in the vacuum cell described in details in [1, 2] and schematically represented in Fig. 1. The stopcock, K_1, separates the evaporating zone from the substrate. In this way the temperature of evaporation, T_{ev}, and the temperature of condensation, T_s, were established before the start of the experiment. The residual gas pressure was less than 10^{-3} Pa. Vapours of the substance, having pressure $P_c(T_{ev})$, condensate on the substrate, where an undercooled liquid phase was formed having a vapour pressure $P_f(T_s)$. The temperatures T_{ev} and T_s were maintained within accuracy (± 0.1 K). After the initial formation of an undercooled liquid condensate, the temperature of the substrate T_s was steadily increased. In this way the equilibrium condition

$$P_c(T_{ev}) = P_f(T_s) \tag{2}$$

[1] I. Avramov and I. Gutzow, Institute of Physical Chemistry, Bulg. Acad. Sci. 1040 Sofia, Bulgaria.

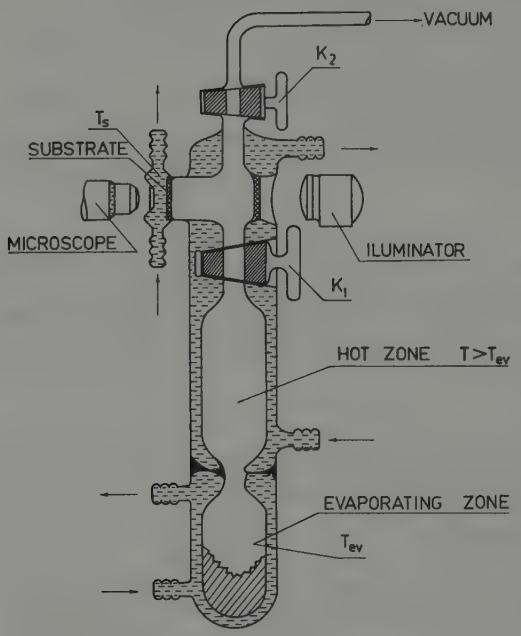


Fig. 1. Schematical representation of the vacuum cell

was found by determining the temperature $T_s(T_{ev})$ at which the undercooled liquid droplets stop to grow and begin to reevaporate.

In previous articles [2, 3] we theoretically determined the conditions (T_s and T_{ev}) for initial formation of undercooled liquid or crystalline condensates. The result is shown in dimensionless coordinates $\Theta_{ev} = T_{ev}/T_m$ vs $\Theta_s = T_s/T_m$ in Fig. 2, T_m being the melting point. In this figure the straight line, c, is the thermodynamic boundary ($T_{ev} = T_s$) for the formation of crystals on the substrate, while the thermodynamic limit for the formation of liquid condensate [eq. (2)] is represented by the line, f. The vitrification temperature Θ_g is the limit [2, 3] below which nonequilibrium solid amorphous films are formed upon condensation. Below the critical temperature Θ_m direct formation of crystalline condensates [2, 3] is expected, while above Θ_m only liquid droplets can be formed initially on the substrate. The critical temperature Θ_m was experimentally observed for a number of substances in [4]. The reasons for the existance of Θ_m are discussed in details in [2, 3] and can be summarized as follows: In general, the melting point $T_m(r)$ depends on the size, r, of the phase and sharply decreases at small r values. However, it is evident that for very small clusters (constituted of several atoms only) the concepts of phase transition, resp. of definite melting point, cannot be applied. In general, there is a critical size, r_m, beyond which the crystalline and liquid phases are different. For that reason, the lowest possible melting point, resp. Θ_m, corresponds to the size r_m.

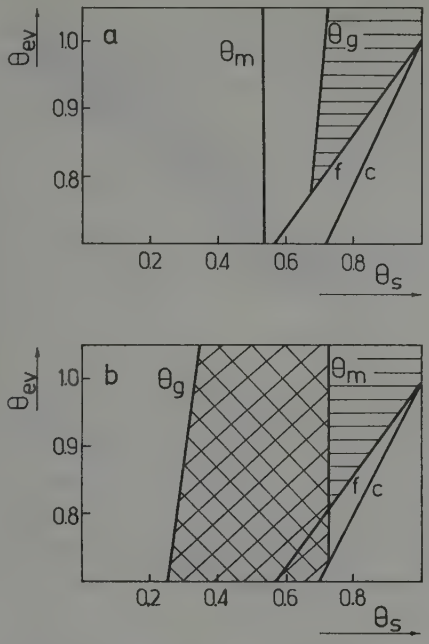


Fig. 2.
Conditions for the initial formation of condensates: shaded area, liquid layers; double-shaded area, crystals; to the left of Θ_g-glass layers (a) typical glass-forming substances and (b) metallic substances

For $\Theta_s > \Theta_m$ the complexes growing on the substrate are initially molten. The case $\Theta_m < \Theta_g$ is given in Fig. 2a, while the case $\Theta_m > \Theta_g$ is given in Fig. 2b.

Of special interest is the region between the curves, *f*, and, *c*. Under conditions corresponding to this range the smallest clusters are to be molten. On the other hand, the formation of liquid phase is forbiden from a thermodynamic viewpoint. This means that no condensation is expected under conditions corresponding to the mentioned interval. If, however, a macroscopic crystal of the same substance was placed on the substrate prior to the begining of the experiment, it could further grow. In the opposite, when a liquid droplet was formed beforehand on the substrate, it would reevaporate.

So the *f*-Curve can be Investigated in two Ways

(i) After the initial formation of undercooled droplets the temperature of the substrate can be steadily rized till the moment $T_s(T_{ev})$ at which the droplets begin to reevaporate for a given T_{ev}.

(ii) The same point on the *f*-curve can be also determined as the point where the condensation process begins while T_s steadily decreases. Substrates on which droplets have small wetting angles should be applied in this case.

3. Experimental Results

The vapour pressure of undercooled diphenyl ($C_{12}H_{10}$), naphtalene ($C_{10}H_8$) and thymol ($C_{10}H_{14}O$) was measured. The substances employed (Schuchard, purum) were additionaly purified by 6-fold zone melting, followed by 3-fold vacuum destilation.

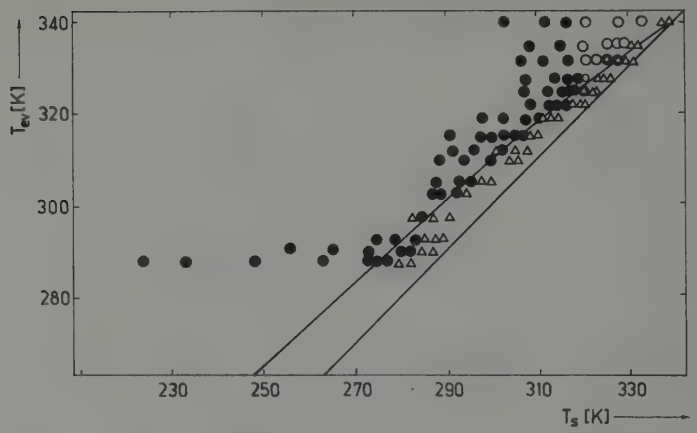


Fig. 3. Experimental results on condensation of diphenyl. The temperatures (T_{ev} and T_s) are in [K].
○ formation of relatively stable liquid droplets
● the formation of droplets is followed by fast crystallization
△ no condensation is observed during 10 minutes

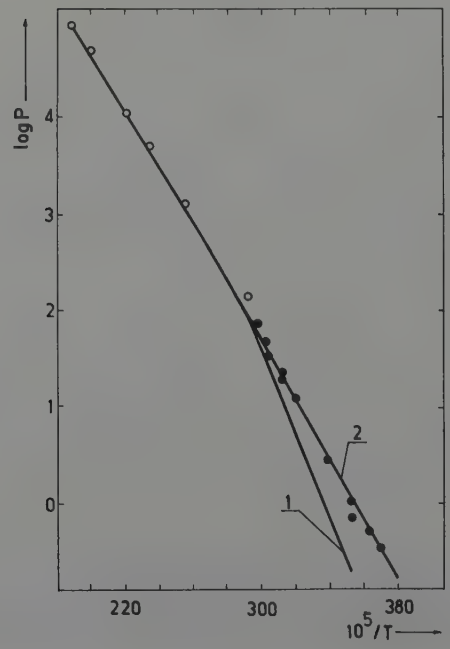


Fig. 4.
Temperature dependence of the vapour pressure P in [Pa] of diphenyl. 1 crystalline diphenyl according to [5]; 2 liquid diphenyl, ○ according to [6], ● our results

The experimental results on vapour condensation of diphenyl are shown on Fig. 3. White points correspond to the formation of relatively stable liquid droplets. Experiments under which initially formed liquid droplets crystallized immediately are given with black points. Triangles reflect the cases when no condensation was observed. Every point is a summary of 8 separate experiments. The experimental values of $T_s(T_{ev})$ determined by the two above mentioned methods allways coinsided whithin an accuracy of (± 0.2 K).

The $\log [P_f(T)]$ (P in Pa) for diphenyl is given in Fig. 4. The $\log [P_c(T)]$ and $\log [P_f(T \approx T_m)]$ are given according to [5, 6]. In this way it was established that $P_f(T < T_m)$ of diphenyl is

$$\log [P_f(T)] = 11.3 - 3174/T, \quad \text{for} \quad T_m - 58 \leqq T \leqq T_m \tag{3}$$

The enthalpy of melting, ΔH_m, was determined from the difference of the slopes of the lines corresponding to the vapour pressure of crystalline and undercooled liquid phases. This value $\Delta H_m = 20.8$ kJ mol^{-1} is in satisfactory agreement with the value of 18.58 kJ mol^{-1} given in [6].

Similar results were obtained for naphthalene (Fig. 5) and for thymol (Fig. 6). The data for liquid ($T > T_m$) and for the corresponding crystalline phases are according to [7–9]. In this way the following equations

$$\log (P_f) = 10.5 - 2650/T, \quad \text{for} \quad T_m - 78 \leqq T \leqq T_m \tag{4}$$

$$\log (P_f) = 15.4 - 4590/T, \quad \text{for} \quad T_m - 65 \leqq T \leqq T_m \tag{5}$$

were found for undercooled liquid naphthalene and resp. for undercooled liquid thymol. In eq. (3)–(5) the temperature is in K and the vapour pressure is in Pa.

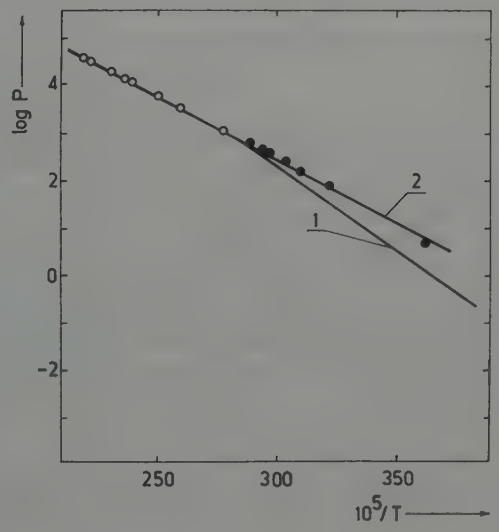


Fig. 5.
Temperature dependence of the vapour pressure P in [Pa] of naphtalene. 1 crystalline naphtalene according to [7]; 2 liquid naphtalene, ○ according to [8], ● present results

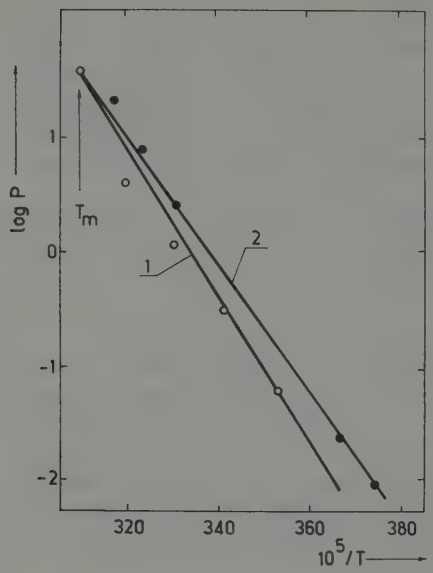


Fig. 6.
Temperature dependence of the vapour pressure P in [Pa] of thymol. ○ crystalline thymol according to [9], ● present results

It was found $\Delta H_m = 18.42$ kJ mol^{-1} for the melting enthalpy of naphthalene (according to [10] $\Delta H_m = 19$ kJ mol^{-1}, while according to [6] $\Delta H_m = 17.43$ kJ mol^{-1}).

In the case of thymol $\Delta H_m = 14.65$ kJ mol^{-1} was found, while according to [6] $\Delta H_m = 17.49$ kJ mol^{-1}.

The reasonable agreement between the literature values for ΔH_m and the ones determined in the present investigation confirms the applicability of the proposed method for vapour pressure measurements of easily crystallizable melts.

References

[1] Avramov, I., I. Gutzow and S. Alyakov: Thin Solid Films **34** (1976) 35.
[2] Gutzow, I., and I. Avramov: Thin Solid Films **85** (1981) 203.
[3] Avramov, I., and I. Gutzow: Materials Chem. **5** (1980) 315.
[4] Palatnic, I.: Proc. 2nd Colloc. on Thin Films, Budapest (1967) p. 141.
[5] Bradleyand, R., and T. Cseshn: J. Chem. Soc. **22** (1953) 1960.
[6] "Spravochnik Chimika" Ed. Nikolskiy, B.: publ. Chim. Lit. Moskow, 1963.
[7] Baublik, T., Y. Fried and E. Halla: "The vapour pressure of pure substances" publ. Elsevier Co., Amsterdam-London-N.Y. 1973.
[8] Landolt-Börnstein: „Zahlenwerke und Funktionen". Berlin: Springer 1960, BII T2a, 123.
[9] Timmermans: Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, Elseveier Co.: N. Y. (1960), p. 446.
[10] Ulmans Encyclopädie der techn. Chem.: Urban Schwarzenberg: München **12** (1960) 584.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · **270** (1989) 2 · S. 321–337

Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden

Charakterisierung poröser Materialien für elektrochemische Systeme

Teil 4: Physikochemische Untersuchungen von kommerziellen Braunsteinsorten für den Einsatz in aprotischen Lithium-Braunstein-Zellen

Von **M. Müller, D. Ohms, W. Schneider** und **K. Wiesener**[1]

Mit 13 Abbildungen und 2 Tabellen (Eingegangen am 25. Mai 1987)

Zusammenfassung

Hochreine kommerzielle γ-Braunstein-Sorten werden hinsichtlich des Einsatzes in Lithium-Braunstein-Zellen mit aprotischen organischen Elektrolytlösungen untersucht. Hierzu werden die Resultate von Porositätsmessungen und Stickstoffadsorptionsmessungen nach BET mit denen anderer physikochemischer und elektrochemischer Untersuchungen hinsichtlich der Charakterisierung von drei Braunsteinsorten verglichen. Dabei zeigt sich, daß die in [1] dargestellte Beziehung zwischen Teilchengröße und scheinbarem Porenvolumen näherungsweise für alle Braunsteine gilt. Abweichungen lassen sich mit der nicht dem Modell entsprechenden Korngrößenverteilung und Kornform erklären. Die Braunsteinsorte Faradiser-WS-Li (chemisch hergestellter Braunstein) besitzt gegenüber Knapsack- und Tekkosha-Braunstein (elektrolytisch hergestellte Braunsteine) aufgrund seiner größeren Porosität eine günstigere Entladecharakteristik.

Einleitung

Braunstein wird nicht nur im großen Umfang in Leclanché-Zellen oder alkalischen Braunsteinzellen eingesetzt, sondern gewinnt auch in Lithium-Braunstein-Zellen mit aprotischen organischen Elektrolytlösungen zunehmende Bedeutung. Lithium-Braunstein-Zellen besitzen bei einer Spannung von 3 V eine geringe Selbstentladung (etwa 1 %/*a*) und eine große Lebensdauer (5 bis 10 Jahre). Für den Einsatz in derartigen Zellen ist ein hochaktives und reines Braunsteinmaterial relativ großer Dichte erforderlich. Diese Bedingungen werden von Naturbraunstein (hoher Verunreinigungsgrad), β-MnO_2 (geringe Aktivität) und α-MnO_2 (geringe Dichte) nicht erfüllt. Uns standen als γ-Braunsteine der chemisch hergestellte Braunstein (CMD) mit geringem Natriumgehalt der Type Faradiser-WS-Li (SEDEMA, Belgien) sowie die elektrochemisch erzeugten Braunsteine (EMD) Knapsack-Braunstein (Hoechst AG, BRD) und Tekkosha-Braunstein (Japan), der nach dem Tekkosha-Hellas-Verfahren hergestellt ist, zur Verfügung.

[1] Dipl.-Chem. Michael Müller, Dr. rer. nat. Detlef Ohms, Dr. rer. nat. Wolfgang Schneider und Prof. Dr. rer. nat. habil. Klaus Wiesener, Technische Universität Dresden, Sektion Chemie, Mommsenstraße 13, Dresden, DDR-8027.

Physikochemische Charakterisierung

Vor der physikalischen und chemischen Charakterisierung wurden die Braunsteinsorten einer optimalen Temperaturbehandlung unterzogen, da für ihren Einsatz in Lithiumbatterien zum einen das Wasser wegen schädlicher Nebenreaktionen mit der Lithiumanode weitgehend entfernt werden muß und zum anderen durch Erzeugung eines β-γ-MnO_2 eine Steigerung der elektrochemischen Aktivität hinsichtlich der Erleichterung der Lithiumeinlagerung in die Braunsteinkatode erzielt wird. Eine zu hohe Temperatur führt zu inaktivem Braunstein und zu α-Mn_2O_3. Die optimale Temperungstemperatur zur Erzeugung eines aktiven Katodenmaterials ist nicht für alle γ-Braunsteine gleich. Für die beiden Elektrolytbraunsteine wurden, wie schon von Ikeda [2] und Pistoia [3] angegeben, als optimale Bedingungen für die γ-β-Phasenumwandlung das Tempern bei 370 °C (5 h lang im trockenen Luftstrom) und für den chemischen Braunstein Faradiser-WS-Li als Temperungsparameter 240 °C und 5 h (trockener Luftstrom) [4] gefunden.

Die so behandelten Braunsteinsorten wurden chemisch analysiert und mittels Quecksilberhochdruckporosimetrie und Tieftemperatur-Gas-Adsorptions-Desorptions-Messungen untersucht. Weiterhin wurden die Schütt- und Klopfdichte und die spezifische elektrische Pulverleitfähigkeit bestimmt sowie eine Korngrößenanalyse, Derivatographie und Wasseranalyse durchgeführt. Die elektrochemische Charakterisierung erfolgte mittels einer potentiostatischen Methode zur Ermittlung des Lithiumdiffusionskoeffizienten im Festkörper und mit der galvanostatischen Unterbrechermethode.

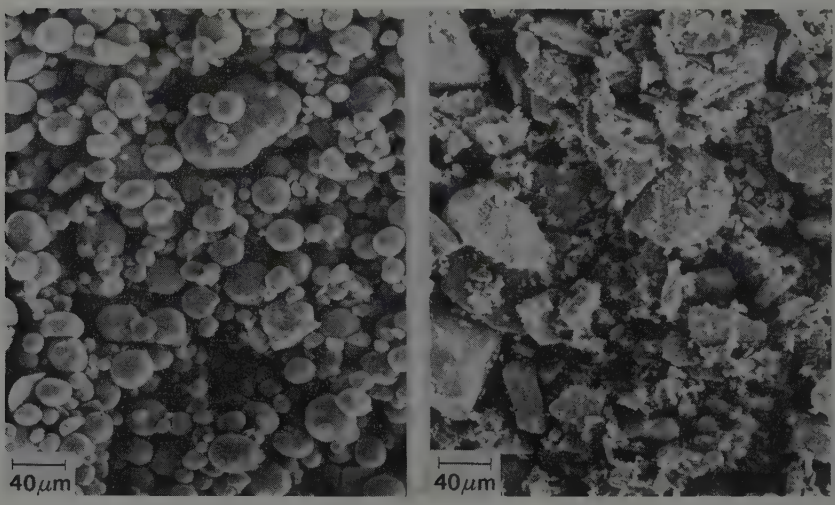


Abb. 1. REM-Aufnahme der Braunsteinsorte Faradiser-WS-Li (CMD), 200fache Vergrößerung

Abb. 2. REM-Aufnahme von Knapsack-Braunstein (EMD), 200fache Vergrößerung

Abb. 3
REM-Aufnahme von Tekkosha-Braunstein (EMD), 200fache Vergrößerung

In den Abb. 1 bis 3 sind die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen, aufgenommen am Gerät „TESLA BS 300“[1], bei 200facher Vergrößerung dargestellt. Herstellungsbedingt besitzt der Braunstein Faradiser-WS-Li sphärische Teilchen, da er ein Fällungsprodukt ist, während die Elektrolytbraunsteine kantige Teilchen besitzen, die durch Zerkleinern des fest auf der Anode abgeschiedenen Produktes entstehen [5].

Korngrößenanalyse

Die Korngrößenanalyse wurde mittels des Geräts „Partoscope F“ der Firma Kratzel, Gerlingen bei Stuttgart, BRD, vorgenommen[2]. Dabei werden die Teilchen, die in einer geeigneten Flüssigkeit suspendiert sind, beim Durchströmen der Meßzelle mittels Extinktionsmessung anzahlmäßig registriert. Die Suspension von 1 ... 2 mg Braunstein in Ethanol wird zur Zerkleinerung der Agglomerate 5 min lang mittels Ultraschall behandelt und danach in das Meßgerät gegeben. Die rechnergestützte Auswertung [6] ermöglicht die graphische Darstellung der Korngrößenverteilungsfunktion (Abb. 4) sowie die Angabe der granulometrischen Kenngrößen Modalwert und Sauter-Durchmesser aus der Verteilungsdichte. Der Modalwert der Verteilungsdichte ist die häufigste Teilchengröße ($d_{p,h}$), während der Sauter-Durchmesser (d_{ST}) als der Kugeldurchmesser eines monodispersen Stoffsystems, das das gleiche Gesamtvolumen und die gleiche Gesamtoberfläche wie das durch volumenäquivalente Kugeln realisierte reale Stoffsystem hat, definiert ist [7].

[1] Herrn Dipl.-Phys. Ruhnow, Sektion Grundlagen des Maschinenwesens der Technischen Universität Dresden, sei für die Anfertigung der REM-Aufnahmen gedankt.

[2] Herr Dr. Stinz und Frau Werner, Sektion Verarbeitungs- und Verfahrenstechnik der TU Dresden, sei für die Durchführung der Korngrößenanalysen gedankt.

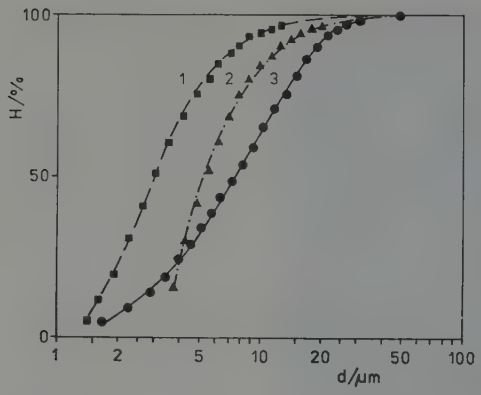


Abb. 4
Korngrößenverteilungsfunktionen verschiedener Braunsteinsorten
1 Knapsack-EMD,
2 Tekkosha-EMD,
3 Faradiser-WS-Li-CMD

Schutt- und Klopfdichte

Zur Bestimmung der Schüttdichte wurde das Braunsteinpulver über einen Trichter durch eine Vorrichtung aus schrägstehenden Platten in ein Gefäß mit einem Volumen von genau 25 ml geschüttet (TGL 24324 Bl. 2).

Der Schüttkegel wurde mit einer geraden Schneide abgestreift, die Masse des im Gefäß verbliebenen Pulvers durch Wägung ermittelt und mit dem Faktor 0,04 cm^{-3} multipliziert. Es ergibt sich die Schüttdichte ϱ_S. Zur Klopfdichtebestimmung wurde ein 25-ml-Meßzylinder (Durchmesser 14,5 mm) mit Braunstein gefüllt und so lange auf eine Gummiunterlage aufgestampft, bis das Volumen des Pulvers auf $\pm 0{,}1$ ml konstant ist. Aus Volumen und Masse wird die Klopfdichte ϱ_{Kl} errechnet. Das Verhältnis von ϱ_{Kl}/ϱ_S wird als „Reibungskoeffizient" bezeichnet [8]. Bei kugelförmigen Teilchen ist die Reibung geringer als bei kantigen Teilchen, so daß man aus diesem „Reibungskoeffizienten" eine annähernde Aussage zur Teilchenform machen kann.

Untersuchung der porösen Struktur mittels Quecksilberhochdruckporosimetrie und Gasadsorptionsmessungen[1]

Zur Untersuchung der porösen Struktur der Braunsteinpulver wurden Messungen am Quecksilberhochdruckporosimeter 225 (CARLO-ERBA-Strumentazione, Milano) vorgenommen. Die Grundlagen der Auswertung der Messungen wurden in [1] beschrieben. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die Porenvolumenverteilung wurde zur Abschätzung der Oberfläche des porösen Systems unter Annahme zylindrischer Poren herangezogen. Zur Charakterisierung des porösen Systems können weiterhin das spezifische Porenvolumen V_p im Meßbereich, der mittlere Porenradius r_{sv} (Radius eines poreneinheitlichen Systems mit gleichem Porenvolumen und gleicher

[1] Frau M. Walther, Sektion Chemie der TU Dresden, danken wir für die Ausführung der Messungen.

Tabelle 1. Physikalische und chemische Charakteristik von Faradiser-WS-Li-CMD, Knapsack-EMD und Tekkosha-EMD

	Faradiser-WS-Li-CMD 5 h bei 240 °C getempert	Knapsack-EMD 5 h bei 370 °C getempert	Tekkosha-EMD 5 h bei 370 °C getempert
Modifikation:	γ/β	γ/β	γ/β
Korngrößenanalyse mit Partoscope *F*:			
Modalwert der Verteilungsdichte $d_{p,k}$ [μm]	1,7	2,2	3,8
Sauterdurchmesser d_{ST} [μm]	20,1	16,8	20,5
Spez. Oberfläche aus KG-Verteilungsfunktion S_m [m^2/g]	2,71	5,22	2,99
Schüttdichte ϱ_S [g/cm^3]	1,83	1,66	1,75
Klopfdichte ϱ_{KI} [g/cm^3]	2,05	2,34	2,19
Reibungskoeffizient ϱ_{KI}/ϱ_S	1,12	1,41	1,26
BET-Methode (Stickstoff):			
Spez. Oberfläche S_{BET} [m^2/g]	28,1	46,9	30,10
Porenvolumen $V_{p,BET}$ [cm^3/g]			
1 nm $\leqq r \leqq$ 4 nm	0,0505	0,0558	0,0412
4 nm $< r \leqq$ 30 nm	0,0326	0,0155	0,0142
1 nm $\leqq r \leqq$ 30 nm	0,0831	0,0713	0,0554
Hg-Porosimetrie: Porenvolumen V_p [cm^3/g]			
4 nm $\leqq r \leqq$ 30 nm	0,0418	0,0164	0,0344
30 nm $< r \leqq$ 100 nm	0,0178	0,0137	0,0169
100 nm $< r \leqq$ 1000 nm	0,0313	0,0522	0,0203
1000 nm $< r \leqq$ 6500 nm	0,1722	0,1518	0,1692
4 nm $\leqq r \leqq$ 6500 nm	0,2633	0,2341	0,2408
Porenoberfläche S_p [m^2/g]			
4 nm $\leqq r \leqq$ 100 nm	7,95	4,15	5,79
4 nm $\leqq r \leqq$ 6500 nm	8,36	4,52	6,03
Charakteristische Porenradien [nm]			
r_{SV}	63	103,7	79,9
r_{50}	2900	1400	3900
$r_{V,k}$	6,7	6,7	22
$r_{V,t}$	5300	3100	5100

Tabelle 1. (Fortsetzung)

	Faradiser-WS-Li-CMD 5 h bei 240 °C getempert		Knapsack-EDM 5 h bei 370 °C getempert		Tekkosha-EMD 5 bei 370 °C getempert	
Scheinbare Teilchenradien R_T, ber. aus Lage der Maxima	Lage des Maximums $H_{V,l}$ [nm]	Teilchenradius [μm]	Lage des Maximums $H_{V,l}$ [nm]	Teilchenradius [μm]	Lage des Maximums $H_{V,l}$ [nm]	Teilchenradius [μm]
	7,5	0,15	7,5	0,15	20	0,4
	22	0,44	70	1,4	80	1,6
	200	4	2500	50	1100	22
	5000	100			5000	100
Spez. elektrische Leitfähigkeit $\varkappa$ [mS/cm] (bei 100 MPa)	36		150		–	
Thermoanalyse (10 K/min): Massenverlust Δm [%]						
bei 160 °C	0,31		0,26		1,04	
240 °C	0,71		0,40		1,28	
360 °C	1,43		1,88		1,47	
Wasserbestimmung (6 h Aufheizzeit) Wasserverlust Δm_W [%]						
bei 160 °C	0,05		0,05		0,01	
240 °C	0,16		0,08		0,13	
360 °C	0,39		0,11		0,21	
Chemische Analyse:						
x in MnO_x	1,98		1,92		1,97	
Mn_{ges} [%]	60,45		63,33		61,83	
O_{akt} [%]	17,2		17,04		17,48	
Mn(II) [%]	0,03		0,28		2,74	
Mn(III) [%]	2,71		9,08		1,86	
Mn(IV) [%]	57,71		53,97		57,23	
MnO_2 [%]	91,32		85,41		90,56	

Porenoberfläche), der mittlere Porenradius r_{50} (unterhalb dem sich 50% des gemessenen Porenvolumens befinden) sowie die Maxima der Porenverteilungen

$$H_{V,k}(r) \text{ und } H_{V,l}(r)\left(H_{V,1}(r) = \frac{\partial V(r)}{\partial r};\ H_{V,k}(r) = \frac{\partial V(r)}{\partial \ln r}\right)$$

herangezogen werden (Abb. 5 und 6).

Die Gasadsorptionsmessungen erfolgten am Mikrostrukturanalysator „Sorptomatic 1826" derselben Herstellerfirma. Die Adsorption wurde mit Reinst-Stickstoff als Adsorptionsgas bei 77,4 K vorgenommen und der sich einstellende Gleichgewichtsdruck in Abhängigkeit zur zudosierten Gasmenge bestimmt. Unter Verwendung einer Kalibrierungskurve wurden die Stickstoffadsorptionsisothermen während der Adsorption und Desorption ermittelt (Abb. 7a, b, c). Unter Annahme der Gültigkeit der BET-

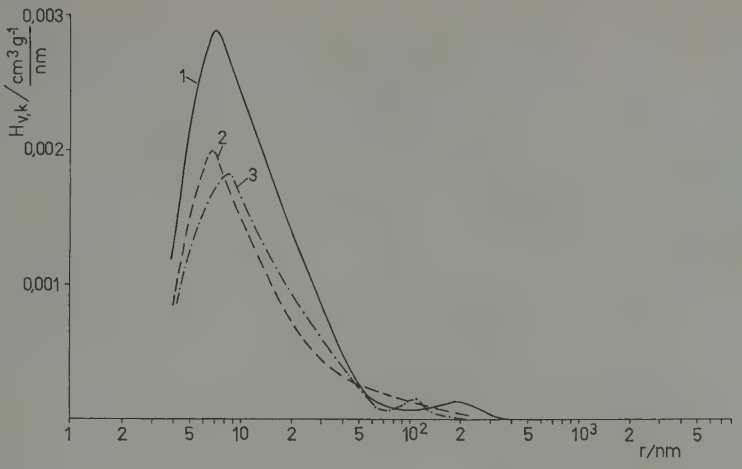


Abb. 5. Lineare Porenvolumenverteilungsfunktionen $H_{V,k} = \frac{\partial V(r)}{\partial r}$ von Braunsteinmaterialien
1 Faradiser-WS-Li-CMD, 2 Knapsack-EMD, 3 Tekkosha-EMD

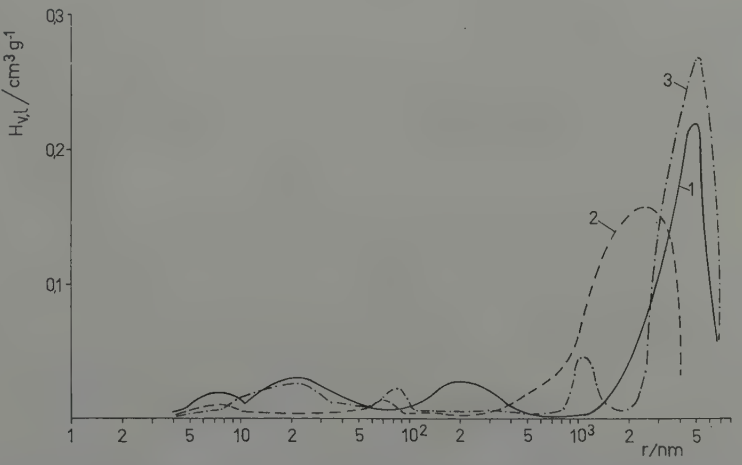


Abb. 6. Logarithmische Porenvolumenverteilungsfunktion $H_{V,l} = \frac{\partial V(r)}{\partial \ln r}$ von Braunsteinmaterialien
1 Faradiser-WS-Li-CMD, 2 Knapsack-EMD, 3 Tekkosha-EMD

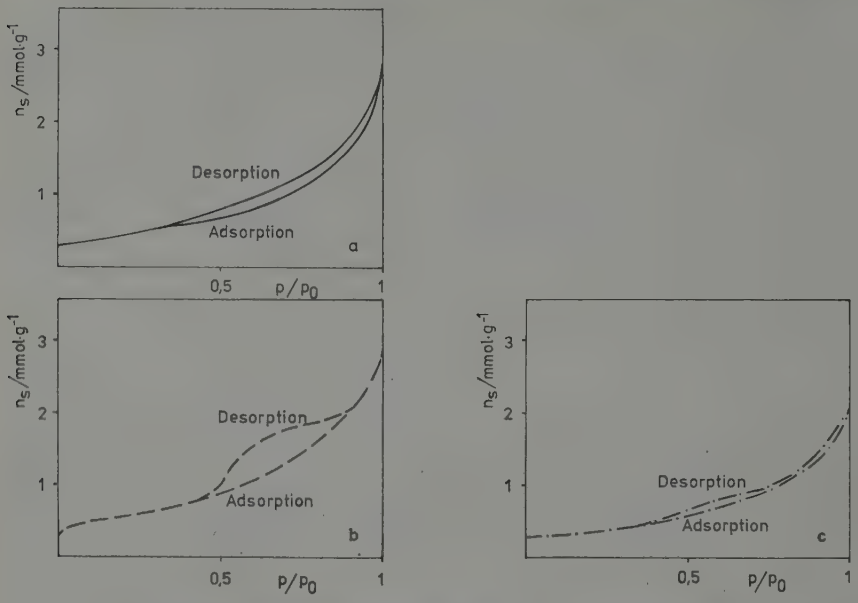


Abb. 7. Adsorptionsisothermen von Reinststickstoff an Braunsteinmaterialien während des Adsorptions- und Desorptionsprozesses.
a Faradiser-WS-Li-CMD, b Knapsack-EMD, c Tekkosha-EMD

Gleichung im Bereich $0{,}05 < p/p_0 < 0{,}3$ wurde die Oberfläche der Braunsteinproben ermittelt. Die Ermittlung der Porenverteilung im Bereich von 1 ... 30 nm Porenradius erfolgte in der von Barrett, Joyner und Halenda [9] vorgeschlagenen Weise unter Berücksichtigung der Porenverengung durch Adsorptionsschichten und der Annahme der Gültigkeit der Kelvin-Gleichung (Abb. 8 und 9).

Pulverleitfähigkeit

Die Pulverleitfähigkeit von getempertem Braunstein wurde mit der in Abb. 10 skizzierten Apparatur gemessen. Der Strom wird in Richtung des Preßdruckes, der durch eine pneumatische Druckvorrichtung realisiert wird, über die Edelstahlstempel zugeführt. Im unteren Teil der Pertinaxmatrix befinden sich radial angeordnet vier versilberte Kupferlamellen, über die der Spannungsabfall stromlos gemessen wird. An der Meßzelle befinden sich Peltierelemente, die eine Thermostatierung im Bereich von 5 ... 50 °C gewährleisten. Zur Vermeidung der Korrosion an den Lamellen wurde vom ursprünglich verwendeten Gleichstrom auf Wechselstrom von 5 kHz übergegangen. Die vier Potentialmeßstellen bieten sechs Variationsmöglichkeiten der stromlosen Messung des Spannungsabfalls längs der Stromrichtung in der Pulverprobe und sind

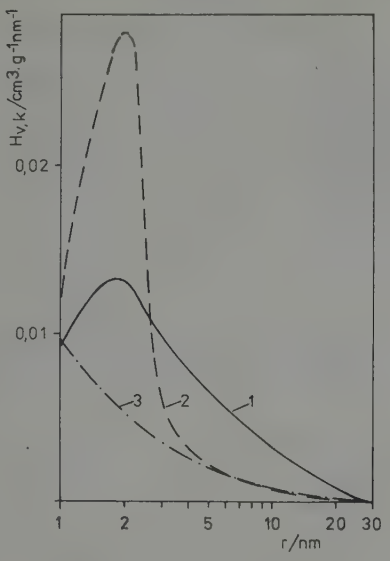


Abb. 8

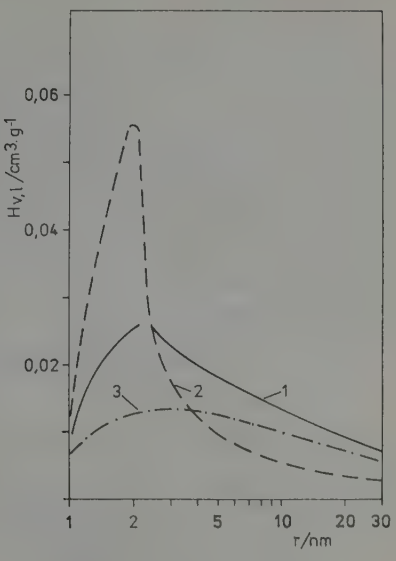


Abb. 9

Abb. 8. Lineare Porenvolumenverteilungsfunktion $H_{V,k}$ aus Desorptionsmessungen nach BARRETT, JOYNER und HALENDA.
1 Faradiser-WS-Li-CMD, 2 Knapsack-EMD, 3 Tekkosha-EMD

Abb. 9. Logarithmische Porenvolumenverteilungsfunktion $H_{V,l}$ aus Desorptionsmessungen nach BARRETT, JOYNER und HALENDA.
1 Faradiser-WS-Li-CMD, 2 Knapsack-EMD, 3 Tekkosha-EMD

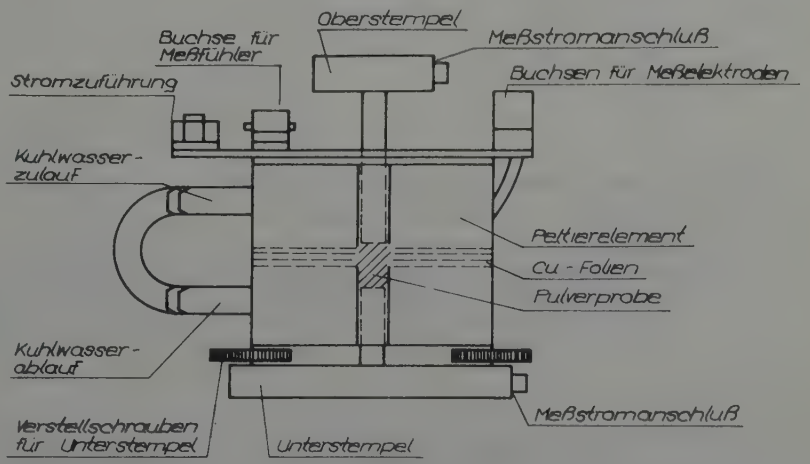


Abb. 10a

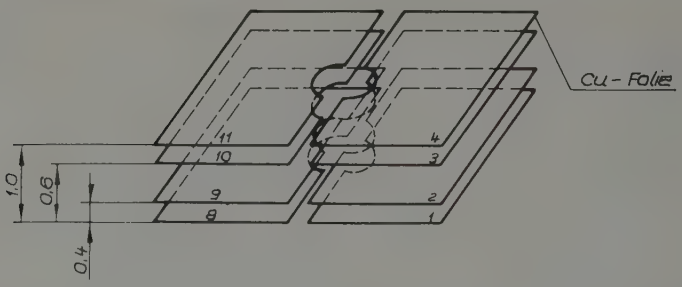


Abb. 10b

Abb. 10. Pulverpreßvorrichtung für die Leitfähigkeitsmessung (a) und Aufbau der Meßmatrize (b)

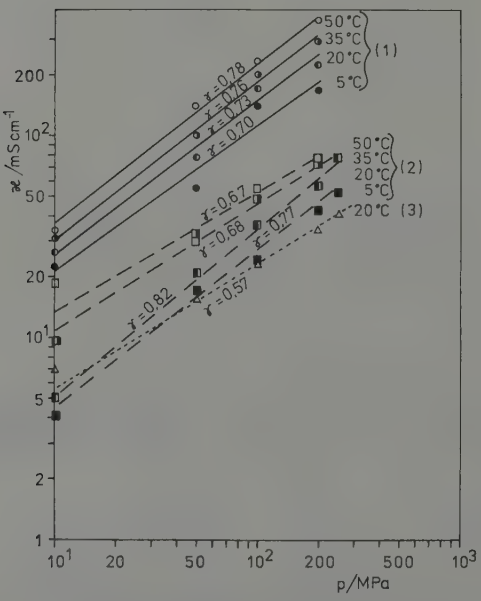


Abb. 11. Spezifische Leitfähigkeit von Braunsteinpulvern in Abhängigkeit vom Preßdruck 1 Knapsack-EMD, getempert 5 h lang bei 370 °C im O_2-Strom; Wechselstrom 5 kHz, 2 Faradiser-WS-Li-CMD, getempert 5 h lang bei 240 °C im O_2-Strom; Wechselstrom 5 kHz, 3 Faradiser-WS-Li-CMD wie 2; Gleichstrom

ein Kriterium für die Homogenität des elektrischen Feldes. In Abb. 11 ist die spezifische elektrische Pulverleitfähigkeit von Knapsack-EMD und Faradiser-WS-Li verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit vom Druck dargestellt.

Derivatographie und Wasseranalyse

Zur Überprüfung des Wassergehaltes der Braunsteinproben wurde die Derivatographie und eine dynamische Wasseranalyse durchgeführt. Durch Derivatographie wurde der Masseverlust in den Maxima der Wasserabgabe für physisorbiertes Wasser (160 °C), für Kapillarwasser (240 °C) und für chemisorbiertes Wasser (360 °C) bestimmt. Nach Hampartzumian, Manev und Ilchev [10] kommt es aber bereits unter 200 °C zu einer parallel ablaufenden Sauerstoffabspaltung aus dem Braunstein, so daß die Ermittlung der abgegebenen Wassermenge allein mittels der dynamischen Wasseranalyse durchgeführt wurde. Dabei wird innerhalb von 6 h die Temperatur in einem mit Braunstein gefüllten U-Rohr stetig auf 400 °C erhöht. Durch das U-Rohr strömt ein trockener Argonstrom von 5 l/h. Die Konzentration des abgegebenen Wassers wird im Argon durch Taupunktmeßsonden registriert.

Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Lithiumionen im Braunstein

Eine näherungsweise Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Lithiumionen im Braunstein wurde nach der potentiostatischen Methode von Gabano u. Mitarb. [11] sowie Askar u. Mitarb. [12] durchgeführt, die den Diffusionskoeffizienten von Protonen im Braunstein bestimmten.

Voraussetzung ist das Vorliegen einer diffusionsbestimmten Reaktion.

Die Intercalation von Lithium in den Braunstein erfolgt nach Ikeda [2] entsprechend der Gleichung

$$MnO_2 + yLi^+ + ye^- \rightarrow MnO_2(Li)_y. \tag{1}$$

Die Diffusion der Lithiumionen verläuft von der Oberfläche zum Korninneren und es erfolgt dabei nur ein Ladungsaustausch zwischen den Manganionen im Festkörper. Der Wert x_s ist der x-Wert für MnO_x an der Kornoberfläche, der sich als Funktion der Zeit t und der Reduktionsstromdichte gemäß der Beziehung

$$x_s = x_0 - \frac{V}{FS\sqrt{D}\sqrt{\pi}} i\sqrt{t} \tag{2}$$

verändert. x_0 bedeutet den x-Wert im MnO_x, der mittels chemischer Analyse zu Beginn der Reduktion bestimmt wird. Während des elektrochemischen Reduktionsprozesses bleiben x_s an der Oberfläche und x_0 im Korninneren konstant. V ist das durchschnittliche Molvolumen von Braunstein, F die Faradaykonstante, S die elektrochemisch wirksame Oberfläche und D der Diffusionskoeffizient. Stellt man die Gleichung nach

$$i = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{FS\sqrt{D}\sqrt{\pi}}{V} (x_0 - x_s) \tag{3}$$

um, so erhält man nach dem Logarithmieren die Geradengleichung

$$\lg i = -0{,}5 \lg t + \lg k \tag{4}$$

mit

$$k = \frac{FS\sqrt{D}\sqrt{\pi}}{V}(x_0 - x_s). \tag{5}$$

Bei den aus den Kurven (Abb. 12) bestimmbaren k und der Oberflächenoxidationsstufe $x_s = 1{,}5$ (Einelektronenschritt von Mn^{4+} zu Mn^{3+}) ist es möglich, das Produkt $S\sqrt{D}$ zu bestimmen und mit Hilfe der BET-Oberfläche den Diffusionskoeffizienten zu berechnen. Der Anstieg von $-0{,}5$ weist den diffusionskontrollierten Prozeß nach.

Der getemperte Braunstein wurde mit teflonisiertem Ruß im Verhältnis 2 : 1 in der Schwingkugelmühle homogenisiert und zur Vereinzelung der Teilchen nochmals in der Schlagwerkmühle gemahlen.

Etwa 30 mg wurden mit einer Preßkraft von 30 kN in eine Nickelnetzscheibe von 7 mm Durchmesser gepreßt. Mit zwei Lithiumelektroden wurde eine luftdicht verschlossene Dreielektrodenzelle komplettiert, die als Elektrolyt 1 M $LiClO_4$ in PC/DME (1 :1) enthielt. Eine Lithiumelektrode diente als Bezugselektrode, die andere als Gegenelektrode.

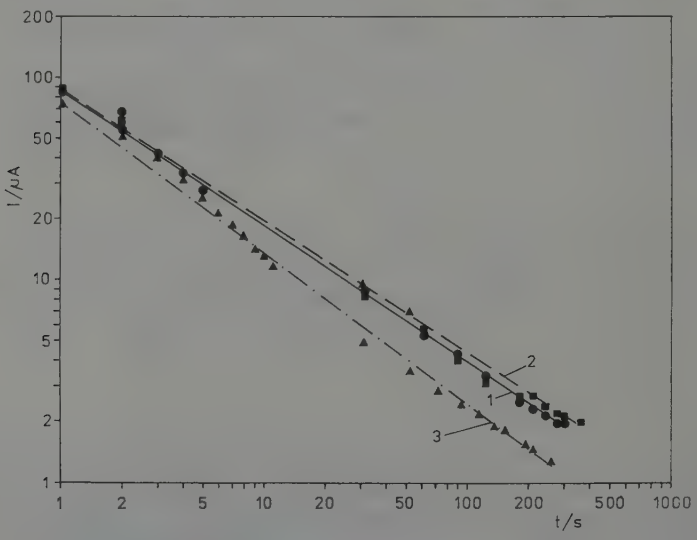


Abb. 12. lg I,lg t-Kurven der potentiostatischen Entladung von Braunsteinen in Lithium-Braunstein-Dreielektrodenzellen ($\Delta U = 50$ mV gegen Lithiumbezugselektrode) bei 25 °C

1 Faradiser-WS-Li-CMD (getempert, 5 h, 240 °C; 14,1 mg)
$D_{Li^+} = 6{,}9 \cdot 10^{-21}$ cm²/s;

2 Knapsack-EMD (getempert, 5 h, 370 °C; 10,2 mg),
$D_{Li^+} = 5{,}8 \cdot 10^{-21}$ cm²/s;

3 Tekkosha-EMD (getempert, 5 h, 370 °C; 15,6 mg),
$D_{Li^+} = 3{,}7 \cdot 10^{-21}$ cm²/s

Nach Bestimmung des Ruhepotentials bei 25 °C, das sich nach etwa 1 h auf ±5 mV genau eingestellt hatte, wurden verschiedene Elektroden bei Polarisationsspannungen von −20, −50, −100, −200 oder −500 mV gegen das Ruhepotential potentiostatisch entladen. Beim Auftrag des Stroms über der Zeit in doppeltlogarithmischer Darstellung ergeben sich Geraden mit einem Anstieg von etwa —0,5. In Abb. 12 sind die Kurven für −50 mV entsprechend [13] aufgetragen und der k-Wert bei 1 s bestimmt worden. Daraus wurde dann das Produkt $S\sqrt{D}$ und der Diffusionskoeffizient berechnet (Tab. 2).

Die Größenordnung für die Li-Diffusion in Braunstein ist bei allen Sorten gleich.

Tabelle 2. Berechnung des Diffusionskoeffizienten von Lithium

	Faradiser-WS-Li	Knapsack	Tekkosha
$S\sqrt{D}$ [10^{-5} cm³/s g]	2,33	3,29	1,86
D [10^{-21} cm²/s]	6,9	5,8	3,7
m [mg]	14,1	10,2	15,6

Galvanostatische Unterbrechermethode

In den gleichen Meßzellen wurden galvanostatische Entladungen nach der Unterbrechermethode [14] vorgenommen, so daß die Zellenspannung in der Unterbrecherzeit stromlos gemessen werden kann. Die Spannungsdifferenzen ΔU, die sich aus dem Elektrolytwiderstand und den Überspannungen ergeben, werden bei der galvanostatischen Unterbrechermethode eliminiert und können angezeigt werden. Das Verhältnis von Entladezeit zu Unterbrecherzeit bleibt dabei konstant 1 : 10.

Die Meßzellen wurden mit einem Strom von 0,5 mA belastet, um einerseits einen Effekt beobachten zu können und andererseits mit einer geringen Entladezeit auszukommen. Die vergleichsweise hohe Stromdichte bedingt die relativ geringen Ausnutzungsgrade (Abb. 13).

Es ist bei Faradiser-WS-Li ein um 200 mV höheres Entladeplateau und eine geringere Überspannung gegenüber den EMDs zu beobachten. Die Überspannung steigt linear mit der Entladung an und erhöht sich wesentlich nach der Entladespannung von 2,0 V.

Diskussion der Ergebnisse

Die Braunsteinsorten unterscheiden sich in den Kennwerten der Korngrößenverteilungsfunktion (Abb. 4) nur geringfügig. Nach Sohn und Moreland [15] ist es unabhängig von der Kornform wichtig, daß die verwendeten Braunsteine eine Teilchengrößenverteilung mit einer großen Standardabweichung besitzen, damit sich eine hohe Packungsdichte in elektrochemischen Zellen ergibt. Dabei dürfte der meist zugesetzte geringe Anteil von Leitmaterial (Kohlenstoff) und Bindemittel (PTFE) keinen merklichen Einfluß haben. Andererseits läßt die Kornform des CMD vermuten, daß sich

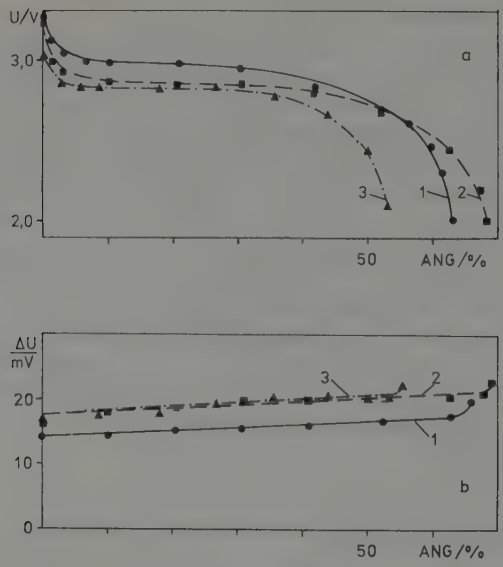


Abb. 13. Galvanostatische Entladung von Braunsteinen in Lithium-Braunstein-Zellen mittels Unterbrechermethode $I = 0{,}5$ mA, $t_U = 100$ µs.
a Abhängigkeit der stromlos gemessenen Spannung U vom Ausnutzungsgrad, b Abhängigkeit der Spannungsdifferenz ΔU vom Ausnutzungsgrad,
1 Faradiser-WS-Li-CMD, 2 Knapsack-EMD, 3 Tekkosha-EMD

ein größeres Zwischenkornvolumen ergibt. Die kantigen Teilchen der Elektrolytbraunsteine ergeben eine größere Verschachtelung, wobei die Kontaktflächen erhöht werden. Die aus der Verteilungsfunktion nach den Formeln [16]

$$S_m = \sum_{i=1}^{k} \frac{6}{\varrho_{FS} d_{p,at}} \Delta R_i, \tag{6}$$

$$S_m = S_{m,K} f, \quad f = 1, \tag{7}$$

mit S_m spezifische Kornoberfläche, $S_{m,K}$ spezifische Oberfläche kugelförmiger Teilchen, $d_{p,at}$ mittlerer Klassendurchmesser, ϱ_{FS} Feststoffdichte, ΔR_i Masse der Kornklasse i, f Formfaktor, berechneten Oberflächen sind erwartungsgemäß niedriger als die aus Gasadsorptionsmessungen bestimmten BET-Oberflächen. Bei der Berechnung wird von kugelförmigen Teilchen ausgegangen, was nur bei Faradiser-WS-Li-CMD annähernd erfüllt ist. Die Formfaktoren der EMDs sind nicht bekannt. Die Teilchen dürfen außerdem keine Porosität und Rauhigkeit besitzen. Weiterhin wird der Feinkornanteil unter 2 µm nicht erfaßt.

Beim Vergleich der spezifischen Porenvolumina zeigt sich sowohl im niederen als auch im höheren Porenradienbereich, daß das Porenvolumen von Faradiser-WS-Li-CMD

höher ist als von Knapsack- und Tekkosha-EMD, die einander gleichen (eine Ausnahme ist Knapsack-EMD im Porenbereich 1 ... 4 nm; Abb. 5 bis 9). Bei Vorhandensein einer dichtesten Kugelpackung aus gleichgroßen Kugeln wurde in [1] die Formel

$$R_T \approx 10 r_p \tag{8}$$

für die Beziehung zwischen Teilchenradius R_T und Lage der vom Zwischenteilchenvolumen herrührenden Maxima der Porenvolumenverteilungskurve beim Radius r_p gefunden (s. Tab. 1). Das in der Funktion $H_{V,l}$ auftretende stark ausgeprägte Maximum ist kennzeichnend für das Zwischenkornvolumen, das sich durch Agglomeratbildung ergibt.

Die Korngrößenanalyse zeigt deutlich, daß Einzelteilchen dieser Größe nicht auftreten, da bei der Durchführung der Analyse die Agglomerate aufgetrennt werden. Dagegen stimmen die anderen nach beiden Verfahren ermittelten Werte recht gut überein, obwohl eine Abweichung von der Kugelform und eine relative große Standardabweichung der Kornverteilungsfunktion zu bemerken ist.

Beim Vergleich der Porosität der Braunsteine im niederen Porenradienbereich von 4 bis etwa 400 nm, in dem man echte Poren annehmen darf, weist das CMD das größere Porenvolumen aus. Das spiegelt sich auch in der berechneten Porenoberfläche wider, wobei der größere Anteil von den Mikroporen gebildet wird. Die Funktion $H_{V,k}$ zeigt, daß auch unterhalb von 4 nm noch Porenvolumen vorhanden sein muß. Mit Hilfe der Desorptionsmessungen bei der Gasadsorptionsmethode kann der Bereich unter 4 nm bis hinab zu 1 nm erfaßt werden. Dabei zeigt sich ein deutlicher Porenvolumenzuwachs durch die Mikroporen. In diesem Bereich hat Knapsack-EMD ein größeres Porenvolumen als das CMD. Die Oberflächengröße, die aus Gasadsorptionsmessungen unter Verwendung des BET-Modells erhalten wird, ist in der gleichen Größenordnung, wobei in ihren Wert auch die größere Rauhigkeit der Knapsackbraunsteinteilchen eingeht.

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von Knapsack-EMD ist besser als bei Faradiser-WS-Li-CMD. Die Ursache ist in der Kornform und der größeren Porosität von Faradiser-WS-Li-CMD zu suchen, wodurch der elektrische Kontakt geringer ist.

Die Messung erfolgt in einem Druckbereich, in dem die Feststoffdichte noch nicht erreicht ist (Abb. 11). Im Gegensatz zur Gleichstrommessung fallen bei der Wechselstrommessung die polarisierenden Schichten weg. Es tritt eine bessere Leitung ein. Erwartungsgemäß steigt mit zunehmender Temperatur die Leitfähigkeit als typisches Verhalten von Halbleitern. Nach EULER [17] zeigt der Sphärizitätskoeffizient von $\gamma \approx 2/3$ die Abwesenheit von Oberflächenschichten an, was hier annähernd erfüllt ist.

Die bei der galvanostatischen Unterbrechermethode beobachteten Effekte lassen sich aus der eingangs gezeigten höheren Porenoberfläche bei Faradiser-WS-Li-CMD erklären, wobei eine geringere wahre Stromdichte auftritt und die Überspannung geringer ist. Der steile Anstieg der Überspannung zum Entladeende ist, wie VOINOV [18] gezeigt hat, auf den stark ansteigenden Widerstand beim Lithiumioneneinbau in das $MnO_2(Li)_y$ bei $y > 0{,}5$ zurückzuführen.

Schlußfolgerungen

Die chemischen Eigenschaften der untersuchten Braunsteinmaterialien sowie ihre Korngrößen-, Derivatographie- und Wassergehaltswerte zeigen nur geringe Unterschiede. Dagegen wurde für Faradiser-WS-Li-CMD gegenüber Knapsack-EMD und Tekkosha-EMD eine größere Porenoberfläche ermittelt, die seine bessere Entladbarkeit erklären könnte. Seine spezifische elektrische Leitfähigkeit ist durch den Einfluß der Porosität und der Kornform niedriger.

Symbole

CMD	chemisch hergestelltes Mangandioxid
D	Diffusionskoeffizient
$d_{p,at}$	mittlerer Klassendurchmesser
$d_{p,h}$	häufigste Teilchengröße
d_{ST}	Sauterdurchmesser
EMD	elektrolytisch hergestelltes Mangandioxid
F	Faradaykonstante
f	Formfaktor
H	Häufigkeitsverteilungsfunktion von Teilchen
$H_{V,k}(r)$	Häufigkeitsverteilungsfunktion des Porenvolumens bezüglich des Porenradius
$H_{V,l}(r)$	Häufigkeitsverteilungsfunktion des Porenvolumens bezüglich des Logarithmus des Porenradius
i	Reduktionsstromdichte
m	Masse des eingesetzten Braunsteins
Δm	Masseverlust aus Thermogravimetriekurve
Δm_W	Wasserverlust aus der Wasseranalyse
n_s	spezifische Molzahl des adsorbierten Stickstoffs
p	Druck
p_0	Dampfdruck des Adsorbats
ΔR_i	Masse der Kornklasse i
R_T	Teilchenradius
r_p; r	Porenradius
r_{SV}	mittlerer Porenradius
$r_{V,k}$	Radius im Maximum der Verteilungsfunktion $H_{V,k}$
$r_{V,l}$	Radius im Maximum der Verteilungsfunktion $H_{V,l}$
S_{BET}	elektrochemisch aktive Oberfläche
S_m	Oberfläche aus Gasadsorptionsmessungen unter Annahme der Gültigkeit der BET-Gleichung
S_m	spezifische Kornoberfläche
$S_{m,K}$	spezifische Oberfläche kugelförmiger Teilchen
$S_{p,BET}$	Porenoberfläche
t	Zeit
U	Potential gegen die Lithiumelektrode
ΔU	Potentialdifferenz
V	durchschnittliches Molvolumen
V_p	Porenvolumen
V_p	Porenvolumen aus Gasdesorptionsmessungen und Auswertung nach dem Modell von Barrett, Joyner und Halenda
x_S	x-Wert von MnO_x aus der chemischen Analyse
x_0	x-Wert an der Kornoberfläche
$\varkappa$	spezifische elektrische Leitfähigkeit
ϱ_{Fs}	Feststoffdichte
ϱ_{Kl}	Klopfdichte
ϱ_S	Schüttdichte

Schrifttum

[1] Ohms, D., und K. Wiesener: Z. phys. Chemie, Leipzig **263** (1982) 33.
[2] Ikeda, H., und J. P. Gabano (Ed.) in: „Lithium Batteries". London: Academic Press 1983, S. 176, 181.
[3] Pistoia, G.: J. Electrochem. Soc. **129** (1982) 1861.
[4] Prospekt der SEDEMA, Belgien.
[5] Preisler, E.: Chemie in unserer Zeit **14** (1980) 137.
[6] Heidenreich, E., und M. Stinz, msr: Berlin **27** (1984) 14.

[7] Schubert, H., E. Heidenreich, F. Liepe und T. Neesse: Mechanische Verfahrenstechnik I. Leipzig 1977, S. 32.
[8] Autorenkollektiv, Herausgeber W. Schatt: Pulvermetallurgie, Sinter- und Verbundwerkstoffe. Leipzig 1979.
[9] Barrett, E. P., L. E. Joyner und P. P. Halenda: J. Amer. Chem. Soc. **73** (1951) 373.
[10] Hampartzumian, K., V. Manev und N. Ilchev: New Materials and New Processes **2** (1983) 54.
[11] Gabano, J. P., J. Seguret und J. F. Laurent: J. Electrochem. Soc. **128** (1981) 1822.
[12] Abdul Azim, A. A., G. A. Kolta, M. H. Askar und S. E. Afifi: Z. phys. Chemie, Leipzig **258** (1977) 625.
[13] Askar, M. H., G. A. Kolta, H. A. Mohamed und A. A. Abdul Azim: ebenda **264** (1983) 534.
[14] Garche, J., G. Schädlich, K. Wiesener, W. Oelssner und H. Kaden: J. Electroanal. Chem. **108** (1984) 587.
[15] Sohn, H. Y., und C. Moreland: The Canadian Journal of Chemical Engineering **46** (1968) 162.
[16] Autorenkollektiv: Lehrbuch der chemischen Verfahrenstechnik. Leipzig 1967, S. 147.
[17] Euler, K. J.: Journal of Power Sources **3** (1978) 117.
[18] Voinov, M.: J. Electrochem. Soc. **128** (1981) 1822.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · **270** (1989) 2 · S. 338–352

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin

Elektrosynthese von 2,2′-Dinitrodibenzyl aus 2-Nitrobenzylbromid

Mechanistische und präparative Untersuchungen

Von **B. Vieth, W. Jugelt** und **F. Pragst**[1]

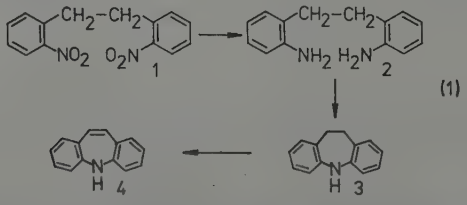
Mit 10 Abbildungen und 3 Tabellen (Eingegangen am 18. März 1988)

Abstract

The mechanism of the electrochemical reduction of 2-nitrobenzyl halides in aprotic media has been reinvestigated by electroanalytical methods (dc-polarography, cyclic voltammetry, potentiostatic coulometry, rotating ring-disc electrode), by using NICHOLSON-SHAIN criteria and product analysis by gas chromatography. The cathodic reduction of 2-nitrobenzyl halides proceeds via the mechanism EC_{11rr}. On the basis of cyclic voltammetric data the rate constant of the cleavage of the anion radical of 2-nitrobenzyl bromide ($k_1 = 59{,}6\ sec^{-1}$) and of 4-nitrobenzyl bromide ($k_1 = 144\ sec^{-1}$) in 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/acetonitrile at 25°C has been determined. The one-electron reduction of 2-nitrobenzyl halides and the subsequent decomposition of the anion radical lead to the neutral 2-nitrobenzyl radical, which dimerizes to 2,2′-dinitrodibenzyl. The electropreparative investigations by galvanostatic and potentiostatic electrolyses showed that the best method of electrosynthesis of 2,2′-dinitrodibenzyl from 2-nitrobenzyl bromide is the controlled-potential electrolysis (mercury pool-electrode, 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/acetonitrile, $E = -1.0 \ldots -1.1$ V (SCE), $Q = 1.1$ Faraday per mole, yield 93–95%).

1. Einleitung

Das Ringsystem 5H-Dibenz[b,f]azepin **4**, dessen 10,11-Dihydro-Derivat **3** erstmals 1899 von THIELE und HOLZINGER [1] durch thermische Ringschlußreaktion des Bishydrochlorids von 2,2′-Diaminodibenzyl **2** synthetisiert wurde, ist Grundkörper zahlreicher gebräuchlicher Arzneistoffe, insbesondere von Antidepressiva. Antikonvulsiva und Antiarrhythmika [2–4]. Der wichtigste, auch technisch genutzte Syntheseweg für diesen Heterocyclus ist nach wie vor die Cyclisierung von Bissalzen des 2,2′-Diaminodibenzyls **2** zu 10,11-Dihydro-5H-dibenz[b,f]azepin **3** (Iminodibenzyl), das nach verschiedenen Varianten zu **4** (Iminostilben) dehydriert werden kann (Schema 1). Die Ausgangsverbindung **2** wird im allgemeinen durch Reduktion von 2,2′-Dinitrodibenzyl **1**



[1] Dr. BÄRBEL VIETH, Prof. Dr. WERNER JUGELT und Doz. Dr. FRITZ PRAGST, Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, Hessische Straße 1–2, Berlin, DDR-1040.

gewonnen, für dessen Synthese die Kupplung von 2-Nitrotoluen unter basischen Bedingungen in Gegenwart von Luftsauerstoff genutzt wird [5, 6].

Alternativen bilden elektrochemische Synthesen von **1**. Während der Versuch, die Kolbe-Kupplung von 2-Nitrobenzyl-Radikalen, erzeugt durch Elektrodecarboxylierung von 2-Nitrophenylacetat, zur anodischen Synthese von 2,2'-Dinitrodibenzyl **1** zu nutzen, nicht erfolgreich war [7, 8], liegen elektroanalytische Hinweise für die katodische Bildung von **1** aus 2-Nitrobenzylhalogeniden bzw. 2-Nitrobenzylthiocyanat vor [9–11]. Im Gegensatz zu den in protischen und aprotischen Systemen intensiv untersuchten 4-Nitrobenzyl-Derivaten, einschließlich der Elektrosynthese von 4,4'-Dinitrodibenzyl und dessen katodischer Reduktion zu 4,4'-Diaminodibenzyl [9, 10, 12–18] wurde dem elektrochemischen Verhalten von 2-Nitrobenzylchlorid **5** und 2-Nitrobenzylbromid **6** bisher weniger Aufmerksamkeit gewidmet. Mit der Zielstellung einer potentialkontrollierten bzw. galvanostatischen Elektrosynthese von 2,2'-Dinitrodibenzyl **1** aus 2-Nitrobenzylbromid **6** wird über Ergebnisse elektroanalytischer, mechanistischer und elektropräparativer Untersuchungen der Verbindungen **5** und **6** berichtet. Zum Vergleich wurde 4-Nitrobenzylbromid **7** in diese Untersuchungen einbezogen.

2. Ergebnisse elektroanalytischer und mechanistischer Untersuchungen

In den Grundelektrolyten 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Acetonitril bzw. 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Dimethylformamid zeigen die Nitrobenzylhalogenide **5**–**7** an der Hg-Tropfelektrode im DC-Polarogramm vier Reduktionsstufen (Tab. 1), wobei die 1. Stufe im Potentialbereich $-0{,}73 \ldots -0{,}93$ V (GKE) der elektrochemischen Aktivität des Elektrophors CH_2—X (X = Cl, Br) zuzuordnen ist. Wie die DC-Polarogramme der Abb. 1 und 2 verdeutlichen, ist für die Verbindungen **5**–**7** ein Absinken des Diffusions-

Tabelle 1. Polarographische Halbstufenpotentiale von 2-Nitrobenzylchlorid **5**, 2-Nitrobenzylbromid **6**, 4-Nitrobenzylbromid **7**, 2,2'-Dinitrodibenzyl **1** und 2-Nitrotoluen **8** an der Hg-Tropfelektrode in 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Acetonitril (A) bzw. 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Dimethylformamid (B); Depolarisatorkonzentration $c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Ergebnisse der potentiostatischen Coulometrie der Nitrobenzylhalogenide **5**–**7** an Bodenquecksilber im Grenzstrombereich der 1. Reduktionsstufe in den Grundelektrolyten A und B

Verbindung	Grundelektrolyt	$E_{1/2}$ [V] (GKE)				Potentionstatische Coulometrie		GC-Produktanalyse Ausbeute an **1** [%]
		1. Stufe	2. Stufe	3. Stufe	4. Stufe	E_{Red} [V] (GKE)	Q [F mol^{-1}]	
5	A	−0,93	−1,39	−1,93	−2,50	−1,2	1,02	92
5	B	−0,87	−1,39	−1,92	−2,38	−1,1	0,99	94
6	A	−0,79	−1,35	−1,96	−2,45	−1,0	0,98	96
6	B	−0,74	−1,35	−1,94	−2,40	−1,0	0,99	100
7	A	−0,73	−1,35	−1,73	−2,00	−1,0	0,97	
1	B	−1,18	−1,37	−1,98				
8	A	−1,33	−2,06					

grenzstromes der 1. Stufe typisch. Dies wird auch im polarographischen Verhalten anderer Benzylhalogenide beobachtet [19]. Erwartungsgemäß erfolgt die Reduktion der Nitrobenzylbromide **6** und **7** bei positiverem Halbstufenpotential als die des 2-Nitrobenzylchlorides **5**. Der Übergang vom Lösungsmittel Acetonitril in Dimethylformamid führt zu einer Positivierung des $E_{1/2}$-Wertes der 1. Stufe um 50 ... 60 mV. Im Falle der Nitrobenzylbromide **6** und **7** ist die Auswertung des Diffusionsgrenzstromes der 1. Stufe durch das Auftreten von Vorstufen bei −0,41 V (**6**) bzw. −0,42 V (**7**) erschwert, die wahrscheinlich durch spezifische Wechselwirkungen der Benzylbromide mit der Hg-Oberfläche bedingt sind. Deshalb wurde in Tab. 1 auf die Angabe von i_g-Werten verzichtet.

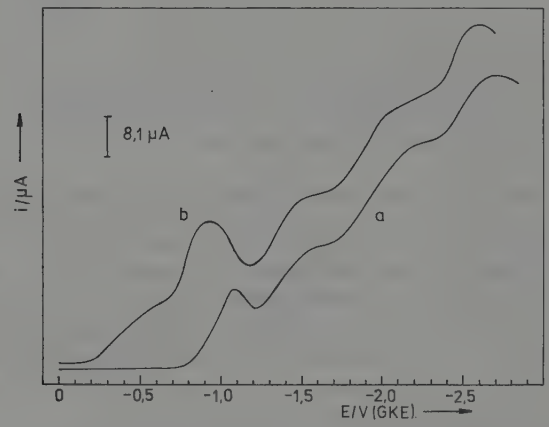


Abb. 1. DC-Polarogramme an der Hg-Tropfelektrode von a) 2-Nitrobenzylchlorid **5** und b) 2-Nitrobenzylbromid **6** in 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Acetonitril; Depolarisatorkonzentration $c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l

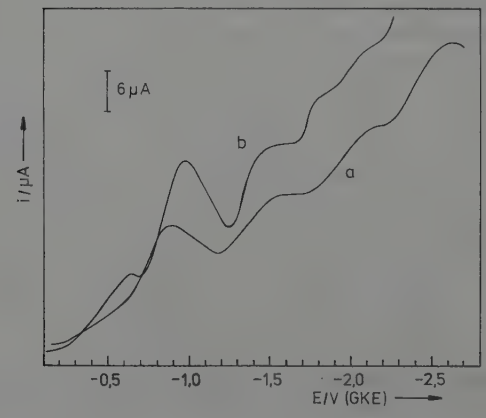


Abb. 2
DC-Polarogramme an der Hg-Tropfelektrode von a) 2-Nitrobenzylbromid **6** und b) 4-Nitrobenzylbromid **7** in 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Dimethylformamid; Depolarisatorkonzentration $c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l

Die weiteren im DC-Polarogramm zu beobachtenden Stufen sind keine Signale der Ausgangsverbindungen, sondern entsprechen der Reduktion der Nitrogruppen von Produkten chemischer Folgereaktionen des Intermediats des primären Elektronentransfers. Eine Entscheidung zwischen den ausgehend von 2-Nitrobenzylchlorid **5** bzw. -bromid **6** zu erwartenden Produkten 2,2'-Dinitrodibenzyl **1** und 2-Nitrotoluen **8**, deren $E_{1/2}$-Werte in Tab. 1 enthalten sind, kann anhand der DC-Polarogramme nicht eindeutig getroffen werden (vgl. Abb. 1 bis 3).

Die potentiostatische Coulometrie im Grenzstrombereich der 1. polarographischen Stufe der Nitrobenzylhalogenide **5**–**7** an Bodenquecksilber in aprotischem Grundelektrolyt ergibt in allen Fällen eine Elektrizitätsmenge $Q = 1$ F/mol (Tab. 1). Die gaschromatographische Produktanalyse des Katolyten zeigte die Bildung von 2,2'-Dinitrodibenzyl **1** in Ausbeuten >90% sowohl aus 2-Nitrobenzylchlorid **5** als auch aus dem entsprechenden Bromid **6**. Das Konkurrenzprodukt 2-Nitrotoluen **8** konnte nur in geringer Menge nachgewiesen werden. Coulometrische Untersuchungen der katodischen Reduktion von 2-Nitrobenzylbromid **6** in protischen Grundelektrolyten bei $E_{Red} = -0{,}9 \ldots -1{,}0$ V (GKE) ergaben bei $Q = 1{,}95 \ldots 2{,}08$ F/mol in Ausbeuten bis 95% 2-Nitrotoluen **8** neben wenigen % an **1** (Grundelektrolyte: 0,1 M $LiClO_4$/Methanol bzw. 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Acetonitril unter Zusatz von Benzoesäure in 1,5molarem Überschuß bezogen auf **6**). Weitgehend ähnliche Beobachtungen wurden in Übereinstimmung mit Literaturangaben [14, 15] bei der potentiostatischen Coulometrie von 4-Nitrobenzylbromid **7** gemacht (Bildung von 95% 4,4'-Dinitrodibenzyl in 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Acetonitril).

Die polarographischen und coulometrischen Daten der katodischen Reduktion von 2-Nitrobenzylhalogeniden **5** und **6** in aprotischen Grundelektrolyten stehen in Einklang mit dem allgemein akzeptierten Mechanismus (2) der Bildung eines Radikal-

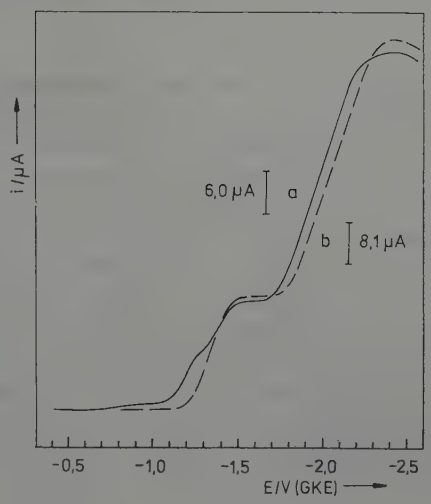
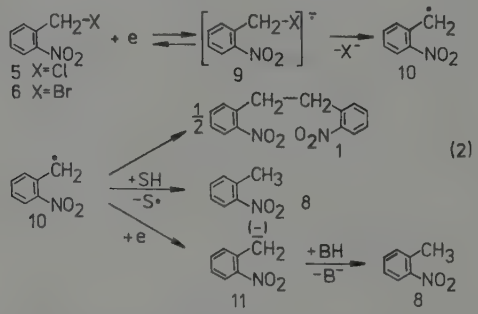


Abb. 3
DC-Polarogramme an der Hg-Tropfelektrode von a) 2,2'-Dinitrodibenzyl **1** in 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Dimethylformamid und b) 2-Nitrotoluen **8** in 0,1 M $(C_2H_5)_4$ $NClO_4$/Acetonitril; Depolarisatorkonzentration $c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l

anions **9** im einleitenden Einelektronentransfer. Die Halogenidabspaltung ergibt das 2-Nitrobenzyl-Radikal **10**, dessen Dimerisierung zum 2,2'-Dinitrodibenzyl **1** führt. Als Konkurrenzreaktion von **10** wird die Wasserstoffatom-Abstraktion vom Lösungsmittel SH unter Bildung von 2-Nitrotoluen **8** beobachtet. Der im protischen Grundelektrolyt ablaufende 2e-Bruttoprozeß unter Bildung von **8** steht in Übereinstimmung mit der Reduktion des 2-Nitrobenzyl-Radikals **10** zum Carbanion **11** und dessen Protonierung durch einen Protonendonator BH.



Die Ergebnisse der gaschromatographischen Produktanalyse nach beendeter potentiostatischer Coulometrie (Q = 1 F/mol) von **5** und **6** in aprotischem Medium bzw. in methanolischer Lösung werden durch Registrierung des DC-Polarogramms des jeweiligen Katolyten bestätigt. Bei Abwesenheit der Reduktionsstufe der CH_2-X-Gruppe zeigen sich nur die für 2,2'-Dinitrodibenzyl **1** bzw. 2-Nitrotoluen **8** charakteristischen Stufen (Abb. 3). In aprotischem Grundelektrolyt treten im Polarogramm von **1** drei Stufen auf (Tab. 1), von denen die $E_{1/2}$-Werte bei $-1{,}18$ und $-1{,}37$ V (GKE) der Bildung des Radikalanions und Dianions von 2,2'-Dinitrodibenzyl **1** zugeordnet werden können [14, 20]. Die Reduktion von 2-Nitrotoluen zum Radikalanion erfolgt bei $E_{1/2} = -1{,}33$ V (GKE) (Tab. 1).

Weitergehende mechanistische Informationen sind aus cyclovoltammetrischen Untersuchungen zugänglich. Cyclovoltammogramme von 2-Nitrobenzylchlorid **5**, -bromid **6**, 4-Nitrobenzylbromid **7**, 2,2'-Dinitrodibenzyl **1** und 2-Nitrotoluen **8** wurden in 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Acetonitril an einer ruhenden Glaskohlenstoff-Scheibenelektrode (Abb. 4 bis 6) bzw. am hängenden Hg-Tropfen aufgenommen. Die bei einer Potentialänderungsgeschwindigkeit von v = 100 mV/s an Glaskohlenstoff ermittelten, gut reproduzierbaren Peakpotentiale sind in Tab. 2 zusammengestellt. Unter diesen Bedingungen ist für die Reduktion der Benzylhalogenid-Gruppierung von **5**–**7** kein anodischer Reoxidationspeak zu beobachten. Die katodische Reduktion der Nitrogruppen der Verbindungen **5**, **6** und **1** erfolgt in zwei einelektronischen reversiblen Prozessen (für beide Stufen $E_p^a - E_p^c = 50 \ldots 60$ mV). Im Unterschied zu den DC-Polarogrammen (Abb. 1, 2a und 3a) zeigen die Cyclovoltammogramme (Abb. 4 und 5a) eindeutig, daß die Reduktion der 2-Nitrobenzylhalogenide **5** und **6** unter voltammetrischen Bedingungen gemäß Reaktionsschema (2) zum Produkt 2,2'-Dinitrodibenzyl **1** führt.

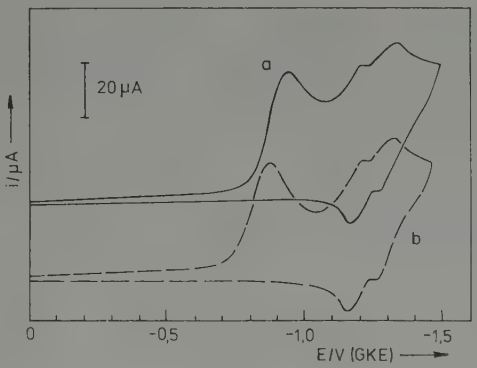


Abb. 4
Cyclovoltammogramme von a) 2-Nitrobenzylchlorid **5** und b) 2-Nitrobenzylbromid **6** in 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Acetonitril an der ruhenden Glaskohlenstoff-Scheibenelektrode; Depolarisatorkonzentration $c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l; Potentialänderungsgeschwindigkeit $v = 100$ mV/s

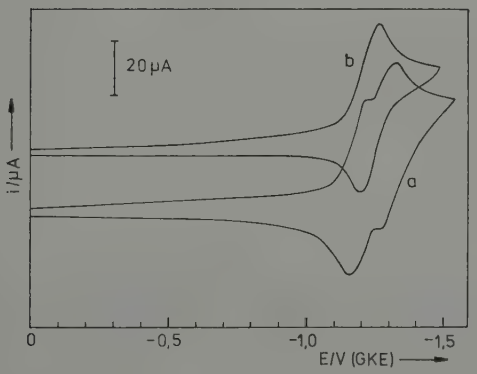


Abb. 5
Cyclovoltammogramme von a) 2,2'-Dinitrodibenzyl **1** und b) 2-Nitrotoluen **8** in 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Acetonitril an der ruhenden Glaskohlenstoff-Scheibenelektrode; Depolarisatorkonzentration $c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l; Potentialänderungsgeschwindigkeit $v = 100$ mV/s

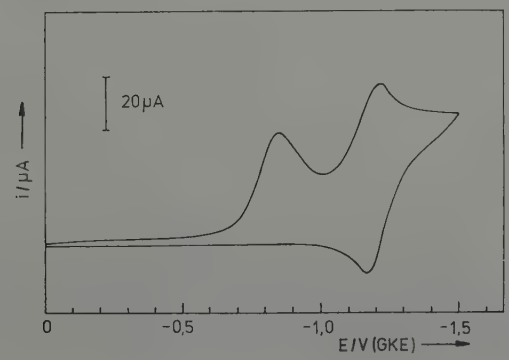


Abb. 6
Cyclovoltammogramm von 4-Nitrobenzylbromid **7** in 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Acetonitril an der ruhenden Glaskohlenstoff-Scheibenelektrode; Depolarisatorkonzentration $c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l; Potentialänderungsgeschwindigkeit $v = 100$ mV/s

Tabelle 2. Cyclovoltammetrische Peakpotentiale E_p^c der Reduktion von 2-Nitrobenzylchlorid **5**, 2-Nitrobenzylbromid **6**, 4-Nitrobenzylbromid **7**, 2,2'-Dinitrodibenzyl **1** und 2-Nitrotoluen **8** an der ruhenden Glaskohlenstoff-Scheibenelektrode in 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Acetonitril; Depolarisatorkonzentration $c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l; Potentialänderungsgeschwindigkeit $v = 100$ mV/s

Verbindung	E_p^c [V] (GKE)				
	Reduktion der CH_2-X-Gruppe	Reduktion der NO_2-Gruppe			
	$E_{p_1}^c$	$E_{p_2}^c$	$E_{p_2}^a$	$E_{p_3}^c$	$E_{p_3}^a$
5	−0,94	−1,21	−1,16	−1,33	−1,27
6	−0,86	−1,21	−1,15	−1,32	−1,26
7	−0,86	−1,22	−1,17		
1		−1,22	−1,16	−1,33	−1,27
8		−1,26	−1,20		

Der bereits von Hawley et al. [14] für die katodische Reduktion von 2-Nitrobenzylhalogeniden postulierte $EC_{1\,irr}$-Mechanismus, in dem sich dem Elektronentransfer eine irreversible chemische Reaktion 1. Ordnung anschließt (3) läßt sich durch Anwendung

$$\text{R-CH}_2\text{X} + \text{e} \rightleftharpoons [\text{R-CH}_2\text{X}]^{\cdot-}$$
$$[\text{R-CH}_2\text{X}]^{\cdot-} \longrightarrow \text{R-}\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{X}^- \qquad (3)$$

(R=2-Nitrophenyl; X= Cl, Br)

der Nicholson-Shain-Kriterien nach [21, 22] auf die 1. Reduktionsstufe von **5**–**7** experimentell beweisen. Dazu wurde im Bereich der Potentialänderungsgeschwindigkeit v zwischen 1 V/min und 100 V/s die Abhängigkeit des Peakpotentials $E_{p_1}^c$ bzw. des katodischen Peakstromes $i_{p_1}^c$ der CH_2-X-Reduktion von v für die Nitrobenzylhalogenide **5**–**7** am hängenden Hg-Tropfen in 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Acetonitril untersucht. Die in [21] für einen $EC_{1\,irr}$-Mechanismus angegebene Gleichung der Abhängigkeit des Peakpotentials vom kinetischen Parameter k/a

$$E_p = E_{1/2} - \frac{RT}{nF}\left(0{,}780 - \ln\sqrt{\frac{k}{a}}\right) \qquad (4)$$

läßt sich nach Umformung in

$$E_p = \text{const} - \frac{29{,}58\ \text{mV}}{n}\lg v \qquad (5)$$

als diagnostisches Kriterium (Meßtemperatur 25 °C) nutzen. Für die 1e-Reduktion der Nitrobenzylhalogenide wird ein linearer Zusammenhang zwischen $E_{p_1}^c$ und $\lg v$ mit einer katodischen Verschiebung des Peakpotentials um 30 mV ($n = 1$) bei Erhöhung der Potentialänderungsgeschwindigkeit auf das Zehnfache beobachtet (Abb. 7). Am

Beispiel des 4-Nitrobenzylbromids **7** sei gezeigt, daß auch die in [21] diskutierte charakteristische Abhängigkeit der Stromfunktion $i_{p_1}^c/v^{1/2}$ von $\lg v$ experimentell bestätigt wird (Abb. 8) und auf die angekoppelte chemische Reaktion des $EC_{1\,irr}$-Mechanismus (3) der Nitrobenzylhalogenidreduktion hinweist.

Die Existenz eines relativ stabilen Radikalanions des 2-Nitrobenzylbromids **6** läßt sich durch Untersuchungen an der rotierenden Pt-Ring-Scheiben-Elektrode (RRSE) [23–25] nachweisen. Wird **6** in 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Acetonitril an der Scheibenelektrode im Potentialbereich der 1. Stufe reduziert (Registrierung des Scheibenstromes

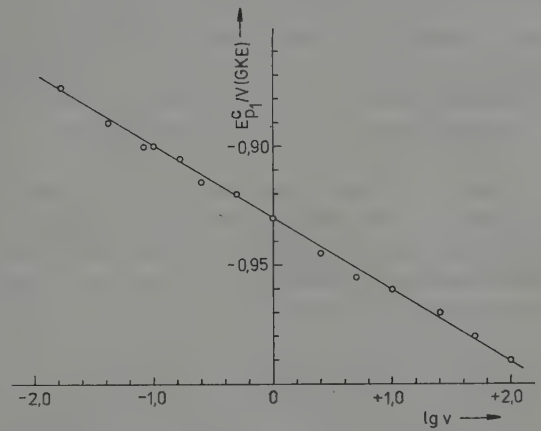


Abb. 7. Abhängigkeit des Peakpotentials $E_{p_1}^c$ der Reduktion des 2-Nitrobenzylchlorids **5** von der Potentialänderungsgeschwindigkeit v. Hängender Hg-Tropfen, 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Acetonitril; Depolarisatorkonzentration $c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $v = 1$ V/min ... 100 V/s

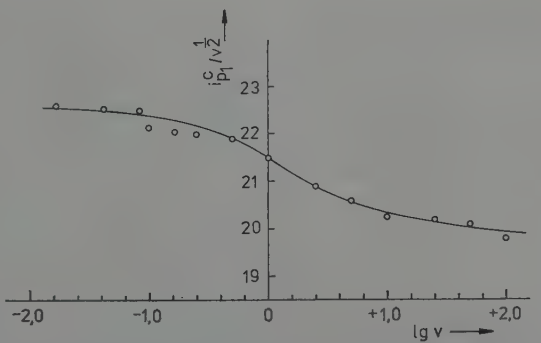
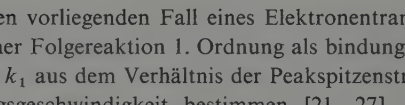


Abb. 8. Abhängigkeit der Stromfunktion $i_{p_1}^c/v^{1/2}$ von $\lg v$ als Nicholson-Shain-Kriterium eines $EC_{1\,irr}$-Mechanismus der Reduktion von 4-Nitrobenzylbromid **7** am hängenden Hg-Tropfen in 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Acetonitril. Depolarisatorkonzentration $c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $v = 1$ V/min ... 100 V/s; $i_{p_1}^c$ in μA; $i_{p_1}^c/v^{1/2}$ in $\mu A \cdot V^{-1/2}\,s^{1/2}$

i_S bei einem Scheibenelektrodenpotential E_S zwischen $-0{,}5$ und $-1{,}3$ V (GKE, Abb. 9a), so kann an der Ringelektrode bei einem Ringelektrodenpotential $E_R = -0{,}7$ V (GKE) der Strom i_R der Ringelektrodenreaktion gemessen werden, der der Reoxidation des 2-Nitrobenzylbromid-Radikalanions zu **6** entspricht (Abb. 9b). Wie das Übertragungsverhältnis N als Quotient aus den Grenzströmen der Ringelektroden- und Scheibenelektrodenreaktion für die 2-Nitrobenzylbromid-Reduktion mit $N = 0{,}025$ im Vergleich zu dem für das, ähnlich wie 4-Nitrotoluen stabile Radikalanionen bildende 2-Nitrotoluen **8** [14, 26] experimentell ermittelten Wert $N = 0{,}34$ zeigt, geht ein Teil der primär gebildeten Radikalanionen von **6** auf dem Wege zwischen Scheiben- und Ringelektrode zwar irreversible Folgereaktionen ein, ihre Lebensdauer ist für einen Nachweis mittels der RRSE-Technik jedoch ausreichend. Nur wenig geringere Stabilität besitzen die 4-Nitrobenzylbromid-Radikalanionen, worauf das unter gleichen Bedingungen ermittelte Übertragungsverhältnis $N = 0{,}020$ hinweist. Für 2-Nitrobenzylchlorid **5** ist N infolge zu geringer Lebensdauer seines Radikalanions nicht bestimmbar.

In Übereinstimmung mit dieser aus Untersuchungen an der RRSE erhaltenen qualitativen Abstufung der Radikalanionenstabilität 2-Nitrobenzylbromid$^{-\cdot}$ > 4-Nitrobenzylbromid$^{-\cdot}$ ≫ 2-Nitrobenzylchlorid$^{-\cdot}$ im Lösungsmittel Acetonitril stehen die aus cyclovoltammetrischen Untersuchungen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_1 der Folgereaktion 1. Ordnung dieser Radikalanionen (Schema 6).



(6)

Für den vorliegenden Fall eines Elektronentransfers mit angekoppelter irreversibler chemischer Folgereaktion 1. Ordnung als bindungslösendem Schritt ($EC_{1\,irr}$; Schema 3) läßt sich k_1 aus dem Verhältnis der Peakspitzenströme i_p^a/i_p^c bei Kenntnis der Potentialänderungsgeschwindigkeit bestimmen [21, 27]. Für die katodische Reduktion der CH_2—Br-Bindung des 2-Nitrobenzylbromids **6** und des 4-Nitrobenzylbromids **7** wird bei Variation der Potentialänderungsgeschwindigkeit etwa ab $v = 200$ mV/s im Cyclovoltammogramm ein anodischer Reoxidationspeak mit der für einen 1e-Transfer typischen Peakpotentialdifferenz sichtbar. Für Messungen am hängenden Hg-Tropfen in 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Acetonitril (Depolarisatorkonzentration $c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l) wurden bei einer Potentialänderungsgeschwindigkeit $v = 100$ V/s (Abb. 10a, b) folgende CV-Daten erhalten (Potentialangaben bezogen auf GKE): **6**, $E_{p_1}^c = -0{,}84$ V, $E_{p_1}^a = -0{,}77$ V, $E_{p_1}^a - E_{p_1}^c = 70$ mV; $i_{p_1}^c = 162$ µA, $i_{p_1}^a/i_{p_1}^c = 0{,}87$ (berechnet nach [27] mit $i_{p_0}^a = 96$ µA und $i_{sp_0} = 63$ µA); **7**, $E_{p_1}^c = -0{,}785$ V, $E_{p_1}^a = -0{,}725$ V, $E_{p_1}^a - E_{p_1}^c = 60$ mV; $i_{p_1}^c = 198$ µA, $i_{p_1}^a/i_{p_1}^c = 0{,}67$ (berechnet mit $i_{p_0}^a = 102$ µA und $i_{sp_0} = 30$ µA). Aus der von Nicholson und Shain [21] angegebenen Arbeitskurve $i_p^a/i_p^c = f[\lg(k_1\tau)]$ läßt sich der kinetische Parameter $k_1\tau$ (τ = Zeit zwischen dem Durchlauf von $E_{1/2}$ und Erreichen des Umkehrpotentials E_λ) und damit die Geschwindigkeitskonstante k_1 ermitteln. Die Werte $k_1\tau = 0{,}143$, $E_{1/2}^c = -0{,}81$ V, $E_\lambda = -1{,}05$ V, $v = 100$ V/s, $\tau = 2{,}4 \cdot 10^{-3}$ s für Verbindung **6** und $k_1\tau = 0{,}447$, $E_{1/2}^c = -0{,}755$ V, $E_\lambda = -1{,}065$ V,

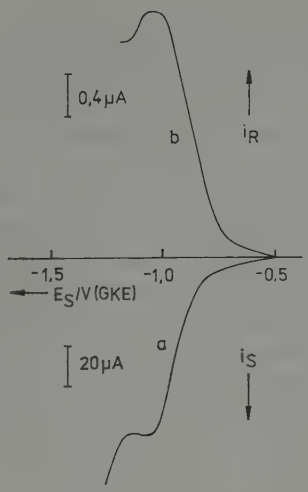


Abb. 9

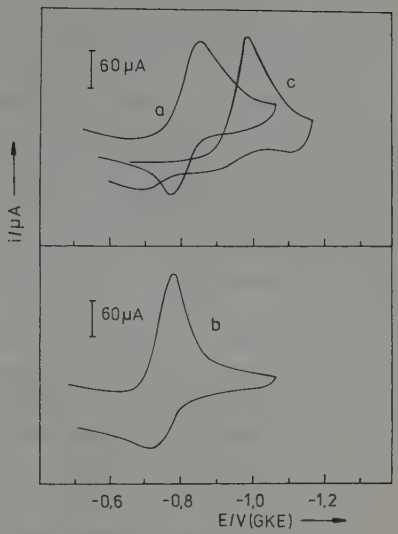


Abb. 10

Abb. 9. Strom-Spannungs-Kurven von 2-Nitrobenzylbromid **6** (Depolarisatorkonzentration $c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l) an der rotierenden Pt-Ring-Scheiben-Elektrode ($\omega = 78{,}5\ s^{-1}$) in 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Acetonitril; $v = 1$ V/min.
a) $i_S = f(E_S)$; b) $i_R = f(E_S)$ bei $E_R = -0{,}7$ V (GKE)

Abb. 10. Cyclovoltammogramme von a) 2-Nitrobenzylbromid **6**, b) 4-Nitrobenzylbromid **7** und c) 2-Nitrobenzylchlorid **5** in 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Acetonitril am hängenden Hg-Tropfen; Depolarisatorkonzentration $c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l; Potentialänderungsgeschwindigkeit $v = 100$ V/s

$v = 100$ V/s, $\tau = 3{,}1 \cdot 10^{-3}$ s für Verbindung **7** ergeben für die Geschwindigkeitskonstante der C—Br-Bindungsspaltung des 2-Nitrobenzylbromid-Radikalanions $k_1 = 59{,}6\ s^{-1}$, des 4-Nitrobenzylbromid-Radikalanions $k_1 = 144\ s^{-1}$ (25 °C; 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Acetonitril; Hg-Elektrode). Für die Reduktion des 2-Nitrobenzylchlorids **5** ist im CV auch bei hoher Potentialänderungsgeschwindigkeit ($v = 100$ V/s) kein anodischer Rückpeak beobachtbar (Abb. 10c). Mit dem in [21] angegebenen Grenzwert $i_p^a/i_p^c < 0{,}415$ und $\tau = 2 \cdot 10^{-3}$ s $[E_{p_1}^c = -0{,}99$ V, $E_{1/2}^c = -0{,}96$ V, $E_\lambda = -1{,}16$ V (GKE)] läßt sich ein k_1-Wert $> 780\ s^{-1}$ für die Bindungsspaltung des Radikalanions von **5** abschätzen.

Von Hawley et al. [14, 28] wurden für den Zerfall von Nitrobenzylhalogenid-Radikalanionen im Grundelektrolyt 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Acetonitril (Pt-Elektrode) erheblich größere Geschwindigkeitskonstanten (k_1-Werte zwischen $2 \cdot 10^4$ und $2 \cdot 10^9\ s^{-1}$), aus E_p-Werten mittels der Nicholson-Shain-Gleichung (4) berechnet, angegeben. Die dafür erforderlichen $E_{1/2}$-Werte des nicht durch eine nachgelagerte chemische Reaktion beeinflußten Ladungstransfers wurden aus einem $E_{1/2}$-σ-Zusammenhang der Reduktionshalbstufenpotentiale einer Serie substituierter Nitrobenzene berechnet und sind dadurch

mit Unsicherheit behaftet. Abgesehen davon, daß diese k_1-Werte infolge der Verwendung unterschiedlichen Elektrodenmaterials (nach unseren Beobachtungen wird das Peakpotential $E_{p_1}^c$ der Reduktion von **5**–**7** in 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Acetonitril beim Übergang von Pt zu Hg als Kathode um 110 ... 150 mV in anodischer Richtung verschoben) nicht unmittelbar verglichen werden können, sind k_1-Werte von $2 \cdot 10^9$ s^{-1} (2-Nitrobenzylbromid-Radikalanion) bzw. $6 \cdot 10^8$ s^{-1} (4-Nitrobenzylbromid-Radikalanion) mit dem vorstehend diskutierten experimentellen Nachweis der Radikalanionen von **6** und **7** mittels CV bzw. RRSE unvereinbar. Die sich in den k_1-Werten 59,6 s^{-1} (Radikalanion von **6**) und 144 s^{-1} (Radikalanion von **7**) ausdrückende relative Stabilität der Nitrobenzylbromid-Radikalanionen befindet sich in besserer Übereinstimmung mit von anderen Autoren [26, 29] angegebenen kinetischen Daten von Radikalionen. Für die strukturell vergleichbaren Verbindungen **5** und **6** steigt die Zerfallsgeschwindigkeit des Radikalanions mit negativer werdendem Reduktionspotential [k_1(2-Nitrobenzylchlorid$^{-}\cdot$) > k_1(2-Nitrobenzylbromid$^{-}\cdot$)], bei gleicher Abgangsgruppe wird ein Einfluß der Stellung der Substituenten zueinander beobachtet [k_1(4-Nitrobenzylbromid$^{-}\cdot$) > k_1(2-Nitrobenzylbromid$^{-}\cdot$)].

3. Ergebnisse elektropräparativer Untersuchungen

Auf der Grundlage der elektroanalytischen und coulometrischen Untersuchungsergebnisse der 1e-Reduktion von 2-Nitrobenzylbromid **6** in aprotischem Medium wurden Versuche zur Elektrosynthese von 2,2'-Dinitrodibenzyl **1** sowohl unter galvanostatischen als auch unter potentialkontrollierten Elektrolysebedingungen durchgeführt. Dazu wurden jeweils 0,1 M Lösungen von 2-Nitrobenzylbromid **6** (2,2 ... 3,2 g **6** in 100 ... 150 ml Grundelektrolyt) in 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Acetonitril bzw. Dimethylformamid unter Verwendung einer geteilten Becherzelle und kräftigem Durchleiten von Stickstoff [15] an der Hg-Pool-Elektrode elektrolysiert. Die galvanostatische Elektrolyse von **6** erwies sich für die Elektrosynthese von **1** als wenig effektiv. Wie die Angaben der Tab. 3 zeigen, wurde bei dieser Elektrolyseführung mit geringer Selektivität zwischen 48 und 58% 2,2'-Dinitrodibenzyl-Bildung neben 40 bis 46% 2-Nitrotoluen (ermittelt durch gaschromatographische Produktanalyse) beobachtet. Die dafür erforderliche Elektrizitätsmenge schwankte zwischen 1,42 und 1,58 F/mol. Versuche zur Selektivitätserhöhung der Elektrosynthese und Ausbeutesteigerung an 2,2'-Dinitrodibenzyl **1** bei galvanostatischer Elektrolyseführung wurden unter Verwendung der präparativen Hg-Blasenelektrode [30] durchgeführt. Mittels der in [30] beschriebenen Elektrolysezelle wurde durch Umsetzung von 12 g 2-Nitrobenzylbromid **6** in 500 ml 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Acetonitril bei einem Strom $i = 0{,}5$ A und $Q = 1{,}0$ F/mol ein Produktgemisch erhalten, das nach GC-Analyse aus 47% **1**, 37% **8** und 16% **6** bestand.

Im Unterschied zur galvanostatischen Elektrolyse erwies sich die Elektrosynthese von 2,2'-Dinitrodibenzyl bei kontrolliertem Potential als leistungsfähige Alternativmethode. Bei potentiostatischer Elektrolyseführung diente eine GKE als Referenzelektrode, als Arbeitspotential wurde bei Verwendung von 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Acetonitril als Grundelektrolyt $E_A = -1{,}0 \ldots -1{,}1$ V (GKE) gewählt. Nach Umsatz einer Elektrizi-

Tabelle 3. Elektrosynthese von 2,2'-Dinitrodibenzyl **1** durch potentiostatische und galvanostatische Elektrolyse von 2-Nitrobenzylbromid **6** an der Hg-Pool-Elektrode in geteilter Zelle im Grundelektrolyt 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Acetonitril (A) bzw. 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Dimethylformamid (B); Depolarisatorkonzentration c = 0,1 mol/l

Elektrolyseführung	Grundelektrolyt	E_A [V] (GKE)	j [mA cm^{-2}]	Q [F mol^{-1}]	Materialausbeute [%]	
					2,2'-Dinitrodibenzyl **1**	2-Nitrotoluen **8**
potentiostatisch	A	−1,0		1,10	95	2
potentiostatisch	A	−1,1		1,05	93	3
galvanostatisch	A		6,5	1,42	58	40
galvanostatisch	A		16	1,52	50	46
galvanostatisch	B		6,5	1,44	53	42
galvanostatisch	B		16	1,58	48	46

tätsmenge Q = 1,05 ... 1,1 F/mol konnten Materialausbeuten an 2,2'-Dinitrodibenzyl **1** hoher Reinheit zwischen 93 und 95% erreicht werden (Tab. 3). Die potentialkontrollierte katodische Dimerisierung von 2-Nitrobenzylbromid **6** zu **1** in aprotischem Medium ist hinsichtlich der erzielbaren Materialausbeute der C—C-Bindungsknüpfung einer Synthese von 2,2'-Dinitrodibenzyl durch oxydative Kupplung von 2-Nitrotoluen unter basischen Bedingungen (Ausbeuten zwischen 45 und 77%) überlegen.

4. Experimenteller Teil

Die Substanzen 2-Nitrobenzylchlorid, 4-Nitrobenzylbromid, 2,2'-Dinitrodibenzyl und 2-Nitrotoluen standen als handelsübliche Produkte zur Verfügung und wurden durch Umkristallisation nochmals gereinigt. 2-Nitrobenzylbromid wurde nach den Angaben in [31] synthetisiert.

Die Lösungsmittel Acetonitril und Dimethylformamid sowie das Leitsalz Tetraethylammoniumperchlorat wurden in der für elektrochemische Untersuchungen unter aprotischen Bedingungen üblichen Reinheit verwendet.

Die gleichstrompolarographischen Messungen (DCP) an der Hg-Tropfelektrode wurden in einer durch Sinterglasdiaphragma geteilten H-Zelle in Drei-Elektroden-Technik [Pt-Draht als Gegenelektrode, gesättigte wäßrige Kalomelelektrode (GKE) als Referenzelektrode] unter Verwendung eines Universal-Polarographen OH 105 (Radelkis, Budapest) mit einer Potentialänderungsgeschwindigkeit von 400 mV/min durchgeführt. Als Grundelektrolyt diente 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Acetonitril bzw. 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Dimethylformamid, die Depolarisatorkonzentration betrug stets $c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l, die Spülung der Lösungen erfolgte mit sauerstofffreiem Reinststickstoff. Zur potentiostatischen Coulometrie wurden jeweils 10 ... 15 mg der betreffenden

Substanz in 10 ... 15 ml Grundelektrolytlösung an Bodenquecksilber (Oberfläche 2,5 cm^2) in einer geteilten H-Zelle (Gegen- und Referenzelektrode jeweils gesättigte wäßrige Kalomelelektrode) unter Verwendung eines Potentiostaten OH 405 (Radelkis, Budapest) unter magnetischem Rühren und Stickstoffspülung elektrolysiert. Die Strom-Zeit-Kurven wurden mit einem Schreiber OH 814/1 (Radelkis, Budapest) registriert und die Elektrizitätsmenge durch Integration bestimmt. Die produktanalytische Untersuchung des Katolyten der potentiostatischen Coulometrie erfolgte unter den unten beschriebenen gaschromatographischen Bedingungen.

Die Cyclovoltammogramme (CV) wurden am hängenden Hg-Tropfen, dessen Größe über ein am oberen Ende der Kapillare befindliches Nadelventil reguliert werden konnte bzw. an einer ruhenden Glaskohlenstoff-Scheibenelektrode (d = 3 mm) mittels Drei-Elektroden-Technik (Pt-Draht als Gegen-, GKE als Referenzelektrode) in 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Acetonitril bei einer Depolarisatorkonzentration $c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l und einer Meßtemperatur von 25 °C unter Verwendung eines Mehrzweckpolarographen GWP 673 (Zentrum für wissenschaftlichen Gerätebau der Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin-Adlershof), gekoppelt mit einem xy-Schreiber endim 620.02 (VEB Meßgerätewerk Schlotheim) bzw. einem Speicheroszillograph OG 2-31 (VEB Meßelektronik Berlin) aufgenommen. Die Potentialänderungsgeschwindigkeit wurde zwischen 1 V/min und 100 V/s variiert.

Die Untersuchungen an der rotierenden Pt-Ring-Scheiben-Elektrode (RRSE) wurden nach den Angaben in [23–25] im Grundelektrolyt 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Acetonitril bei einer Rotationsfrequenz ω = 78,5 s^{-1} durchgeführt (Pt-Draht als Gegen-, GKE als Referenzelektrode). Die Eichung der von uns verwendeten RRSE [23] erfolgte mittels 2-Nitrotoluen **8**, das in einem einelektronischen reversiblen Vorgang zu stabilen Radikalanionen reduziert wird [14]. Für **8** wurde ein Übertragungsverhältnis N = 0,34 gefunden.

Zur Elektrosynthese von 2,2'-Dinitrodibenzyl **1** wurden 2,2 ... 3,2 g 2-Nitrobenzylbromid **6** in 100 ... 150 ml 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Acetonitril bzw. 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Dimethylformamid (0,1 M Lösung von **6**) in einer durch Sinterglasdiaphragma geteilten Becherzelle an Bodenquecksilber als Katode (Oberfläche 32 cm^2) unter Verwendung einer Gleichspannungsquelle Statron 3207 (VEB Statron Fürstenwalde) bei der in Tab. 3 angegebenen Stromdichte galvanostatisch elektrolysiert. Der Katolyt wurde magnetisch gerührt und von einem Stickstoffstrom durchspült. Der Anolyt enthielt Grundelektrolyt, dem 10 Vol.-% Isopropanol zugesetzt waren; als Anode diente ein Pt-Blech. Der Umsatz des 2-Nitrobenzylbromids wurde mittels einer in den Katolyten tauchenden Hg-Tropfelektrode anhand der Höhe des Diffusionsgrenzstromes der 1. Reduktionsstufe von **6** verfolgt. Nach Beendigung der Elektrolyse (vollständiges Verschwinden der Debromierungsstufe im DC-Polarogramm) bei Verbrauch einer Elektrizitätsmenge zwischen 1,4 und 1,6 F/mol (Bestimmung von Q durch Integration der mittels eines Schreibers OH 814/1 [Radelkis, Budapest] registrierten Strom-Zeit-Kurve) wurde das Lösungsmittel im Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert, der Rückstand zur Entfernung des Leitsalzes mit Wasser behandelt, das Elektrolyseprodukt durch Extraktion mit Chloroform isoliert. Die Zusammensetzung des nach Trocknung der

Chloroformlösung über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels vorliegenden halbfesten Produktes (Tab. 3) wurde durch Gaschromatographie bestimmt (stationäre Phase Chromosorb W/3% OV-101, Säule 1 m × 3 mm; Säulentemperatur 100 °C, Temperaturprogramm 100 ... 240 °C, 6 °C/min; Trägergas N_2, Flußgeschwindigkeit 3 l/h; Detektor FID; Probenlösungsmittel $CHCl_3$).

Potentialkontrollierte Elektrolysen wurden in der gleichen Elektrolysezelle unter Verwendung einer GKE als Referenzelektrode, die als Luggin-Kapillare dicht an die Arbeitselektrode herangeführt wurde, in 0,1 M 2-Nitrobenzylbromid-Lösung in 0,1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$/Acetonitril bei einem mittels Potentiostat OH 405 (Radelkis, Budapest) geregelten Arbeitspotential $E_A = -1{,}0 \ldots -1{,}1$ V (GKE) bis zum Umsatz von $Q = 1{,}1$ F/mol durchgeführt. Das wie vorstehend durch Extraktion mit Chloroform, Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 und Umkristallisation aus Methanol oder Ethanol isolierte 2,2'-Dinitrodibenzyl **1** wurde mit Ausbeuten zwischen 93 und 95% in farblosen Nadeln vom Schmp. 122 °C erhalten. Seine physikalischen und strukturanalytischen Daten waren in Übereinstimmung mit Literaturangaben [5]. Im Rohprodukt der Elektrolyse konnten gaschromatographisch geringe Mengen 2-Nitrotoluen nachgewiesen werden (Tab. 3).

Schrifttum

[1] THIELE, J., und O. HOLZINGER: Liebigs Ann. Chem. **305** (1899) 96.
[2] KRICKA, L. J., und A. LEDWITH: Chem. Rev. **74** (1974) 101.
[3] RENFROE, B., und C. HARRINGTON: in „The Chemistry of Heterocyclic Compounds." (WEISSBERGER, A., und E. C. TAYLOR, Hrsg.), Vol. 43, Part 1. New York: John Wiley 1984, S. 368.
[4] WUNDERLICH, H., A. STARK, E. CARSTENS, D. LOHMANN, A. N. GRIZENKO und A. P. SKOLDINOV: Pharmazie **40** (1985) 827.
[5] YANAGIDA, A., und CH. GANSSER: Ann. Chim. **8** (1973) 329, 391.
[6] HOLY, N. L., und J. D. MARCUM: Angew. Chem. **83** (1971) 132.
[7] WLADISLAW, B., und A. GIORA: J. Chem. Soc. **1964**, 1037.
[8] EBERSON, L., und K. NYBERG: in: Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Organic Section (BARD, A. J., und H. LUND, Hrsg.), Vol. XII. New York/Basel: Marcel Dekker 1978, S. 305.
[9] HAWLEY, M. D.: in: Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Organic Section (BARD, A. J., und H. LUND, Hrsg.), Vol. XIV. New York/Basel: Marcel Dekker 1980, S. 83, 102.
[10] FEOKTISTOV, L. G.: in: Organic Electrochemistry (BAIZER, M. M., und H. LUND, Hrsg.), 2. Aufl. New York/Basel: Marcel Dekker 1983, S. 259.
[11] HLAVATY, J.: Coll. Czech. Chem. Commun. **50** (1985) 33.
[12] KLOPMAN, G.: Helv. Chim. Acta **44** (1961) 1908.
[13] GRIMSHAW, J., und J. S. RAMSEY: J. Chem. Soc. B **1968**, 60.
[14] LAWLESS, J. G., D. E. BARTAK und M. D. HAWLEY: J. Amer. Chem. Soc. **91** (1969) 7121.
[15] PETERSON, P., A. K. CARPENTER und R. F. NELSON: J. Electroanal. Chem. **27** (1970) 1.
[16] BARTAK, D. E., TH. M. SHIELDS und M. D. HAWLEY: J. Electroanal. Chem. **30** (1971) 289.
[17] PAK, C. M., und W. M. GULICK: Electrochim. Acta **18** (1973) 1025.
[18] ONICIU, L., I. A. SILBERG, V. DANCIU, M. OLEA und S. BRAN: Extended Abstracts, International Society of Electrochemistry, 36th Meeting, Salamanca/Spain, September 23–28, 1985, 13010.
[19] MARPLE, L. W., L. E. I. HUMMELSTEDT und L. B. ROGERS: J. Electrochem. Soc. **107** (1960) 437.
[20] MOHAMMAD, M.: Electrochim. Acta **22** (1977) 487.

[21] Nicholson, R. S., und I. Shain: Anal. Chem. **36** (1964) 706.
[22] Heinze, J.: Angew. Chem. **96** (1984) 823.
[23] Pragst, F., und W. Jugelt: Electrochim. Acta **15** (1970) 1769.
[24] Ziebig, R., F. Pragst und W. Jugelt: Z. phys. Chemie, Leipzig **259** (1978) 1009.
[25] Jeroschewski, P., und F. Pragst: J. Electroanal. Chem. **149** (1983) 131.
[26] Mohammad, M., J. Hajdu und E. M. Kosower: J. Amer. Chem. Soc. **93** (1971) 1792.
[27] Nicholson, R. S.: Anal. Chem. **38** (1966) 1406.
[28] Bartak, D. E., und M. D. Hawley: J. Amer. Chem. Soc. **94** (1972) 640.
[29] Mohammad, M.: Anal. Chem. **49** (1977) 60.
[30] Pragst, F., F. Scholz, P. Woitke, V. Kollek und G. Henrion: J. prakt. Chem. **327** (1985) 1028.
[31] Goldner, H., W. Sauer, G. Faust, W. Fiedler, G. Heine, H.-J. Heidrich und E. Carstens: DDR-P. 118 609 (1976); 130 416 (1978).

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · 270 (1989) 2 · S. 353–364

Department of Organic Technology, Slovak Technical University, Bratislava (Czechoslovakia)

Dynamical Behavior of two Pseudohomogeneous Continous Stirred Tank Reactors in Series with Catalytic Reaction and Catalyst Deactivation

By **M. Barto, I. Hyánek** and **O. Zajacová**[1]

With 9 Figures and 1 Table

(Received 27th October 1986; in rev. version 25th April 1987)

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird ein möglicher Weg der Analyse des dynamischen Verhaltens katalytischer Reaktoren mit Deaktivierung des Katalysators gezeigt. Es wird von klassischen Methoden der Analyse dynamischer Systeme Gebrauch gemacht. Es wird gezeigt, daß die angewandten Methoden auch für „steife" Systeme geeignet sind. Es wird das Verhalten zweier gekoppelter Rührkesselreaktoren mit Rückkopplung und katalytischer Reaktion erster Ordnung mit Deaktivierung des Katalysators untersucht. Der Einfluß des Verhältnisses der Reaktorvolumina und der Rückkopplungsrate werden studiert.

Introduction

Catalytic reactors used for majority of important organic and inorganic processes oxidations, hydrogenations, cracking represent complicated dynamical systems. It is necessary to know the dynamical behavior of these systems for designing, process control and optimization of their runaway. Experimental and theoretical studies on the dynamics of heterogeneous—catalytic reactors have established that they are characterized by various types of dynamical behavior—multiple steady states, hysteresis phenomena, oscillatory and aperiodic transient behavior. These phenomena have been observed both in isothermal systems and in systems without any mass and heat transport resistance. The periods of oscillations have been of order of minutes. These facts indicate that this complicated and curious behavior is basically caused by kinetic effects.

The kinetics of catalytic reactions is influenced by catalyst activity besides other factors as well. The catalyst activity cannot be considered fixed for all time, but could rather undergo significant changes under the action of reactive atmosphere. Such changes of activity may be due to the reversible or irreversible chemisorption adsorption of an impurity or reactant species.

Hlaváček et al. [1, 2] investigated the oxidation of carbon monoxide over Pt/Al_2O_3 spherical pellets in tubular reactor. The catalyst was irreversibly poisoned by $(C_2H_5)_4Pb$ or reversibly by CS_2 both present as impurities in the feed stream. In their experiments Cutlip and Kenney [3] and Varghese et al. [4] analyzed the influence of the trace amounts of hydrocarbons (buthene, e.g.) present in the feed stream of CO on the dynamics of CO oxidation over supported Pt catalyst. This is a quite common situation with

[1] M. Barto, I. Hyánek and O. Zajacová, Department of Organic Technology, Slovak Technical University, Radlinskeho 9, CS-81237, Bratislava, Czechoslovakia.

industrial reactors. The relaxation oscillations of concentrations were observed only when these impurities were present. Turner et al. [5, 6] and Sales et al. [7, 8] studied CO oxidation over polycrystalline Pt, Pd and Ir wires. Various phenomena such as multiplicity of reaction rates and temperature oscillations were observed over well defined ranges of feed gas composition. They suggested that the oscillations were a result of the slow formation and removal of subsurface oxide or dissolved O_2 considerably less reactive than O_2 chemisorbed on surface.

Eigenberger [9, 10] studied theoretically the dynamical behavior of the isothermal catalytic systems described by Langmuir kinetics with reversible catalyst deactivation. He showed the existence of reaction rate multiplicity and single-peak relaxation oscillations. Using multi-time scale analysis Chang and Aluko [11–13] derived the conditions for the onset of the multi-peak relaxation oscillations in the isothermal heterogeneous continous stirred tank reactor CSTR with catalytic reaction and reversible catalyst deactivation.

The goal of present paper is to investigate the dynamical behavior of pseudohomogeneous catalytic CSTRs in series with catalyst activity changes a priori, i.e. without direct simulation of balance equations. Some properties of systems of ordinary differential equations with small parameters have been employed and the system of algebraic equations have been analysed instead of original system of differential equations. As the system is described by strongly nonlinear equations, the elements of dissipative structures theory—bifurcation theory and structural stability theory have been used. More details about the matter can be found in monographies of Prigogine [20] and Prigogine and Stengers [21]. The effective numerical algorithms for system investigation have been derived. The influence of Damkoehler number, dimensionless heat transfer coefficient, reactor volumes ratio and coefficient of backmixing has been studied.

Mathematical Model

Let us consider two well-mixed regions in series with backmixing in which catalytic reaction and catalyst activity changes take place (Fig. 1). Under following simplifying conditions:

- mass and heat transport between bulk of reaction mixture and catalyst is perfect
- reaction enthalpy, density and heat capacity of reaction mixture are independent of temperature
- reversible chemisorption of an impurity in the feed gas stream is considered
- heat released by chemisorption of the impurity is negligible in comparison with the heat released by catalytic reaction

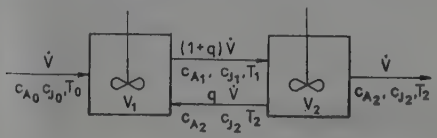


Fig. 1.
Two well-mixed regions in series with backmixing

– catalytic reaction rate equation is in separable form:

$$\dot{\xi}_W(c_A, T, n_V) = \dot{\xi}^0_W(c_A, T)\, n_V \tag{1}$$

where ξ_W is the reaction rate on a fresh catalyst and n_V is the concentration of free active sites of the catalyst

– reaction rate of impurity chemisorption is independent of catalytic reaction rate

– a molecule of an impurity is adsorbed on one active site of the catalyst

the mass and enthalpy balance equations are:

First reactor

$$V_1 \frac{\mathrm{d}c_{A1}}{\mathrm{d}t} = \dot{V}c_{A0} + q\dot{V}c_{A2} - (1+q)\,\dot{V}c_{A1} - \dot{\xi}_W(c_{A1}, T_1, n_{V1})\, W_1 \tag{2}$$

(mass balance of key component)

$$V_1 \frac{\mathrm{d}c_{J1}}{\mathrm{d}t} = \dot{V}c_{J0} + q\dot{V}c_{J2} - (1+q)\,\dot{V}c_{J1} - \dot{\varphi}_W(c_{J1}, T_1, n_{V1})\, W_1 \tag{3}$$

(mass balance of impurity)

$$\varrho c_p V_1 \frac{\mathrm{d}T_1}{\mathrm{d}t} = \varrho c_p \dot{V} T_0 + \varrho c_p q \dot{V} T_2 - \varrho c_p (1+q)\,\dot{V}T_1 + (-\Delta H)\,\dot{\xi}_W(c_{A1}, T_1, n_{V1})\, W_1 - \sigma a (T_1 - T_c) \tag{4}$$

(enthalpy balance)

$$\frac{\mathrm{d}n_V}{\mathrm{d}t} = \dot{\varphi}_W(c_{J1}, T_1, n_{V1}) \tag{5}$$

(active sites balance).

Second reactor

$$V_2 \frac{\mathrm{d}c_{A2}}{\mathrm{d}t} = (1+q)\,\dot{V}c_{A1} - (1+q)\,\dot{V}c_{A2} - \dot{\xi}_W(c_{A2}, T_2, n_{V2})\, W_2 \tag{6}$$

(mass balance of key component)

$$V_2 \frac{\mathrm{d}c_{J2}}{\mathrm{d}t} = (1+q)\,\dot{V}c_{J1} - (1+q)\,\dot{V}c_{J2} - \dot{\varphi}_W(c_{J2}, T_2, n_{V2})\, W_2 \tag{7}$$

(mass balance of impurity)

$$\varrho c_p V_2 \frac{\mathrm{d}T_2}{\mathrm{d}t} = \dot{V}\varrho c_p (1+q)\, T_1 - \varrho c_p (1+q)\,\dot{V}T_2 + (-\Delta H)\,\dot{\xi}_W(c_{A2}, T_2, n_{V2})\, W_2 - \sigma a (T_2 - T_c) \tag{8}$$

(enthalpy balance)

$$\frac{\mathrm{d}n_V}{\mathrm{d}t} = \dot{\varphi}_W(c_{J2}, T_2, n_{V2}) \tag{9}$$

(active sites balance)

$$t = 0\colon\ c_{A1} = c_{A0},\quad c_{J1} = c_{J0},\quad T_1 = T_0,\quad c_{A2} = c_{J2} = T_2 = 0. \tag{10}$$

Kinetic relations

Catalytic reaction rate $\dot{\xi}_W$ is given by (1). Rate of catalyst activity changes $\dot{\varphi}_W$ will be given later.

Dimensionless variables and parameters have been introduced:

$$Y_A = \frac{c_A}{c_{A0}} \qquad Y_J = \frac{c_J}{c_{J0}} \qquad \theta = \frac{T - T_0}{\Delta T_{ad}} \qquad \Phi = \frac{n_V}{n_c} \qquad \tau = \frac{t}{\tau_s}, \tag{11}$$

$$\dot{\Xi} = \frac{\dot{\xi}_W}{\dot{\xi}^0_W(c_{A0}, T_0, n_c)} \qquad \dot{\Phi} = \frac{\dot{\varphi}_W}{\dot{\varphi}^0_W(c_{J0}, T_0, n_c)}, \tag{12}$$

$$\Delta T_{ad} = \frac{(-\Delta H)\, c_{A0}}{\varrho c_p} \qquad \tau_S = \frac{n_c}{\dot{\varphi}^0_W c_{J0}, T_0, n_c} \qquad \tau_R = \frac{V}{\dot{V}},$$

$$Da = \frac{\dot{\xi}^0_W \tau_R \varrho_b}{c_{A0}} \qquad \varkappa = \frac{n_c \varrho_b}{c_{J0}} \qquad F = \frac{\sigma a}{\varrho c_p \dot{V}} \qquad \varepsilon = \frac{\tau_R}{\tau_S} \qquad G = F + 1 \tag{13}$$

where n_c is total concentration of active sites of catalyst.
The eqs. (2)–(10) have taken the form:

$$\varepsilon_1 \frac{dY_{A1}}{d\tau} = 1 + qY_{A2} - (1 + q)\, Y_{A1} - Da_1 \dot{\Xi}(Y_{A1}, \theta_1)\, \Phi_1, \tag{14}$$

$$\varepsilon_1 \frac{dY_{J1}}{d\tau} = 1 + qY_{J2} - (1 + q)\, Y_{J1} + \varepsilon_1 \varkappa \dot{\Phi}(Y_{J1}, \theta_1, \Phi_1), \tag{15}$$

$$\varepsilon_1 \frac{d\theta_1}{d\tau} = q\theta_2 - (G + q)\, \theta_1 + Da_1 \Xi(Y_{A1}, \theta_1)\, \Phi_1 + F\theta_c, \tag{16}$$

$$\frac{d\Phi_1}{d\tau} = \dot{\Phi}(Y_{J1}, \theta_1, \Phi_1), \tag{17}$$

$$\varepsilon_2 \frac{dY_{A2}}{d\tau} = (1 + q)\, Y_{A1} - (1 + q)\, Y_{A2} - Da_1 r \dot{\Xi}(Y_{A2}, \theta_2)\, \Phi_2, \tag{18}$$

$$\varepsilon_2 \frac{dY_{J2}}{d\tau} = (1 + q)\, Y_{J1} - (1 + q)\, Y_{J2} + \varepsilon_1 r \varkappa \dot{\Phi}(Y_{J2}, \theta_2, \Phi_2), \tag{19}$$

$$\varepsilon_2 \frac{d\theta_2}{d\tau} = (1 + q)\, \theta_1 - (G + q)\, \theta_2 + Da_1 r \Xi(\dot{Y}_{A2}, \theta_2)\, \Phi_2 + F\theta_c, \tag{20}$$

$$\frac{d\Phi_2}{d\tau} = \dot{\Phi}(Y_{J2}, \theta_2, \Phi_2), \tag{21}$$

$$\tau = 0\text{:}\ Y_{A1} = Y_{J1} = 1, \qquad \theta_1 = \theta_2 = Y_{A2} = Y_{J2} = 0 \tag{22}$$

and parameter r represents recator volumes ratio, $r = \frac{V_2}{V_1}$. The system of eqs. (14)–(22) can be written as:

$$\varepsilon \dot{X} = f(X, \Phi) \tag{23}$$

$$\dot{\Phi} = g(X, \Phi) \tag{24}$$

where ε represents the ratio of recator residence time and characteristic time of activity changes. The value of is $O(10^{-3}) - O(10^{-5})$, i.e. $0 < \varepsilon \ll 1$.

Analysis of Model Equations

Equations (14)–(22) represent a system of ordinary differential equations with small parameter before derivatives. We have used some specific properties of these systems which simplify investigation of their behavior [14, 15]. We have studied degenerate system

$$f(X, \Phi) = 0, \tag{25}$$

$$\Phi = g(X, \Phi) \tag{26}$$

instead of system (23), (24).

The following properties of the system of model eqs. (14)–(22) have been examined:

- dependence of steady states on Damkoehler number *Da* (continuation of steady states)
- steady states stability
- bifurcation points estimation and their dependence on parameters *G* and *Da*
- nature of periodic solutions.

1. Continuation of Steady States

In steady state holds:

$$f(X, \Phi) = 0, \tag{27}$$

$$g(X, \Phi) = 0. \tag{28}$$

Considering the form of eqs. (14)–(22) the original system of 8 equations can be reduced upon eliminating 4 variables Y_{J1}, Y_{J2}, Y_{A1}, Y_{A2} to the set of 4 nonlinear algebraic equations with variables $\theta_1, \theta_2, \Phi_1, \Phi_2$. For steady state values of the other variables holds ($\theta_c = 0$):

$$\begin{aligned} Y_{J1} &= Y_{J2} = 1, \\ Y_{A1} &= 1 - G\theta_1 - q\frac{G - q}{1 + q}\theta_2, \\ Y_{A2} &= 1 - G\theta_2 - F\theta_2. \end{aligned} \tag{29}$$

We have employed the continuation technique to obtain steady states dependence on Damkoehler number—i.e. steady state branches.

2. Stability of Steady States

Determination of stability of evaluated steady states has enabled to identify the kind of model dynamical behavior. It results from Tichonov theorem that if the system (23), (24) has the only unstable steady state then exhibits relaxations oscillations. The points of steady state branches, where the exchange of steady state stability occurs, but the number of steady states remains unchanged, represent bifurcation points in which periodical solution branch originates. Those points where the number of steady states is changed are saddle-node limit points. Upon stability determination of all points on the steady state branch the first approximation of bifurcation points, called also Hopf bifurcation points, eigenvalues of Jacobi matrix in these points and the first approximation of saddle-node limit points may be obtained.

3. Continuation of Branches of Hopf Bifurcation Points

From the previous discussion can be derived that Hopf bifurcation points are characterized by the change of stability of the steady state, which is closely related to the stability of solution of eqs. (23). This is due to the fact that the solution to the eqs. (23), (24) moves along the curve $f = 0$ given by eq. (25) while eq. (24) determines the direction of the motion only. Therefore the necessary conditions for the birth of bifurcation point are [15]:

$$f(X, \Phi, Da) = 0, \tag{30}$$

$$g(X, \Phi) = 0, \tag{31}$$

$$\det f_X(X, \Phi, Da) = 0 \tag{32}$$

and additional condition

$$\det Ja \neq 0 \tag{33}$$

where det means determinant, f_X is Jacobi matrix of (23) and Ja is Jacobi matrix of (23), (24). Equations (30), (31) are equations of steady state and (32) is the condition of existence of multiple steady states of (23). Equation (32) is necessary condition because the only steady state of (23), (24) is unstable only if (23) have at least one unstable steady states branch, i.e. multiple steady states exist [14].

In the case of saddle-node limit points there are following conditions:

$$f(X, \Phi, Da) = 0, \tag{34}$$

$$g(X, \Phi) = 0, \tag{35}$$

$$\det Ja(X, \Phi, Da) = 0 \tag{36}$$

Equation (36) is the condition of existence of multiple steady states of system (23), (24).

Equations (31)–(33) represent the system of 5 algebraic equations in our case. The unknowns θ_1, θ_2, Φ_1, Φ_2 and Da are coordinates of Hopf bifurcation points. By continuation of the solution of (31)–(33) with respect to the parameter G the branches of Hopf bifurcation points may be obtained and the bifurcation diagram in $G - Da$ plane constructed.

4. Integration of Model Equations

The nature of periodic solutions and the value of period of oscillations can be estimated by direct integration of balance eqs. (14)–(22). They represent "stiff" system and this fact has been necessary to take into account in integration method selection. We have carried out integrations for parameter values that have been taken from all possible regions in parameter space separated by bifurcation points branches.

5. Numerical Methods

In order to investigate dynamical behavior of the model equations we have derived several algorithms. We have adopted following published routines: continuation algorithm DERPAR [16] based on combination of Adams-Bashforth multi-step integration method and Newton method; *QR* algorithm for eigenvalues evaluation and algorithm STIFF3, based on semiimplicit Runge-Kutta method of the 3rd order [17] which was designed especially for integration of "stiff" systems.

Results

We have used catalytic reaction rate equation of the first order with respect to the key component and Arrhenius dependence of reaction rate constant on temperature for numerical investigation of dynamical behavior:

$$\dot{\xi}_W = k_R c_A \exp\left(\frac{E_R}{RT}\right) n_V. \tag{37}$$

Deactivation has been supposed to be reversible, of the first order with respect to the concentration of impurity and active sites:

$$\dot{\varphi}_W = -k_D^+ c_J n_V \exp\left(\frac{E_D^+}{RT}\right) + k_D^-(n_c - n_V) \exp\left(\frac{E_D^-}{RT}\right). \tag{38}$$

By introducing dimensionless parameters

$$\alpha = \frac{E}{RT_0} \qquad \beta = \frac{\Delta T_{ad}}{T_0} \qquad \mu = \frac{k_D^- \exp\left(\frac{E_D^-}{RT_0}\right)}{k_D^+ \exp\left(\frac{E_D^+}{RT_0}\right) c_{J0}}, \tag{39}$$

the dimensionless forms of eqs. (37) and (38) have been obtained

$$\dot{\Xi} = Y_A \exp\left(\frac{\alpha_R \beta\theta}{1 + \beta\theta}\right), \tag{40}$$

$$\dot{\Phi} = -Y_J \Phi \exp\left(\frac{\alpha_D^+ \beta\theta}{1 + \beta\theta}\right) + \mu(1 - \Phi) \exp\left(\frac{\alpha_D^- \beta\theta}{1 + \beta\theta}\right). \tag{41}$$

The forms of eqs. (14)–(22) have been considered.

Table 1. The parameter values used in computations

$\alpha_R = 15$	$\mu = 3$
$\alpha_D^+ = 11$	$\varkappa = 1$
$\alpha_D^- = 1$	$\varepsilon = 0.001$
$\beta = 0.85$	$\theta_c = 0$

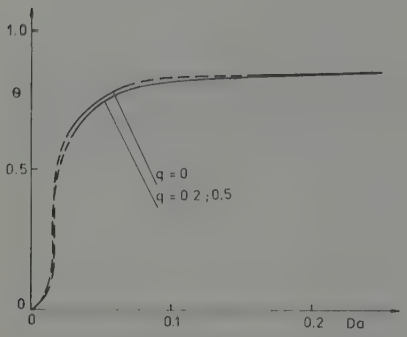


Fig. 2

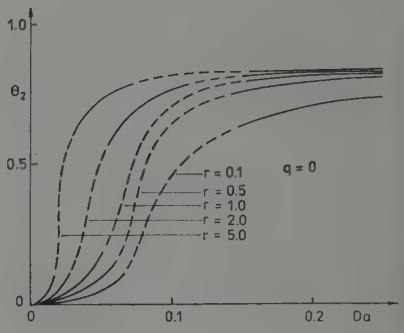


Fig. 3

Fig. 2. Steady state branches dependence on Damkoehler number and coefficient of backmixing. Reactor volumes ratio $r = 2$ (——— stable, – – – – – – unstable steady states)

Fig. 3. Steady state branches dependence on Damkoehler number and reactor volumes ratio. Coefficient of backmixing $q = 0$ (——— stable, – – – – – unstable steady states)

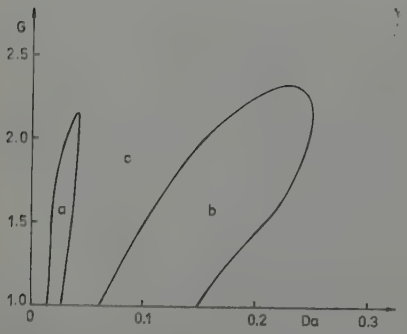


Fig. 4

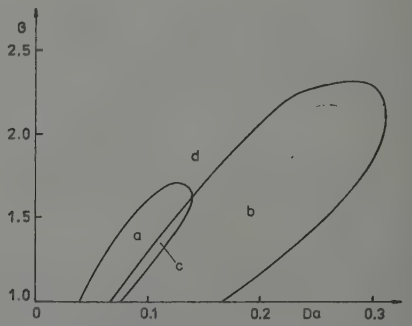


Fig. 5

Fig. 4. Bifurcation diagram in *G–Da* plane for $r = 5$ and $q = 0$ (*a*, *b*, *c* regions of different dynamical behavior)

Fig. 5. Bifurcation diagram in *G–Da* plane for $r = 1.25$ and $q = 0$ (*a*, *b*, *c*, *d* regions of different dynamical behavior)

The parameter values for which the computations have been carried out are summarized in Tab. 1.

Steady states branches (solution branches) as the function of Damkoehler number, coefficient of backmixing and reactor volumes ratio are depicted in Figs. 2, 3. Coefficient of backmixing q is a parameter of curves in Fig. 2. There always exists the only steady state and there are 2 unstable parts of the steady states branches for values of q less than 0.1. It means that two different regions of periodic behavior exist. The branches for values of q greater than 0.2 differ only slightly. Figure 3 shows that for values of reactor volumes ratio $r > 1.75$ there are also two separated regions of periodic behavior. Bifurcation diagrams in the plane $G - Da$ are depicted in Figs. 4, 5. They give more complex picture of the dynamical behavior of model equations. Two regions of periodic behavior are well developed for $r > 0.75$ yet. They disappear with coefficient of backmixing increased—e.g. for $r = 5$ and $q = 0$ there are two regions and for $r = 5$, $q = 0.1$ there is developed only 1 region. For values of reactor volumes ratio $r \leqq 1.75$ these regions of periodic behavior overlap (Fig. 5). In this manner 3 or 4 regions of different dynamical behavior arise in the plane $Da - G$. They are marked as a, b, c, d in the Figs. 4, 5. The character of periodic regimes in these regions differs considerably. While both reactors oscillate for parameters from b-region, for those from a-region only the second reactor oscillates and the first is in stable state—Figs. 7 and 6. The situation is similar in the case of overlapping regions and the oscillations differ in synchronization ratio for parameters from b- and c-regions—Figs. 8, 9. No periodic behavior exists for parameters from d-region.

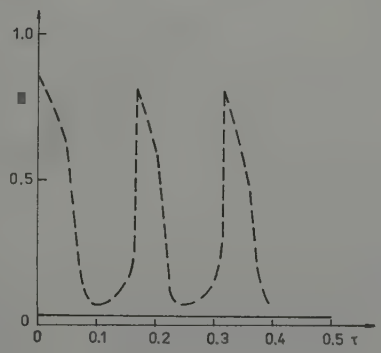


Fig. 6

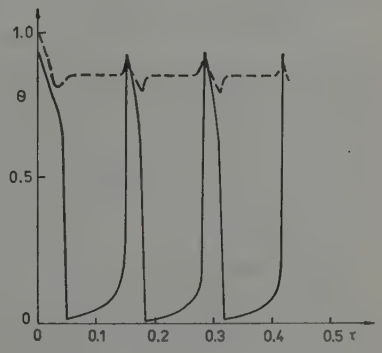


Fig. 7

Fig. 6. Time dependence of θ_1, θ_2 for parameter values from a-region. $G = 1.1$, $Da = 0.025$, $r = 5$, $q = 0$ (θ_1———, θ_2--------)

Fig. 7. Time dependence of θ_1, θ_2 for parameter values from b-region. $G = 1.1$, $Da = 0.13$, $r = 5$, $q = 0$ (θ_1———, θ_2--------)

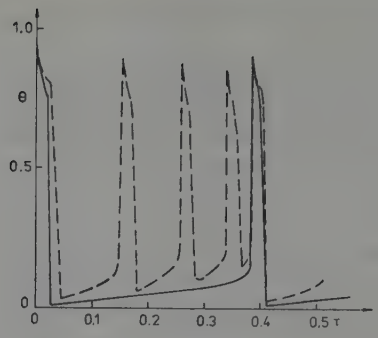


Fig. 8

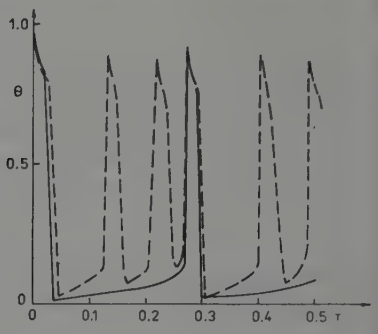


Fig. 9

Fig. 8. Time dependence of θ_1, θ_2 for parameter values from c-region. $G = 1.1$, $Da = 0.071$, $r = 1.25$, $q = 0$ (θ_1——— θ_2- - - - - - -)

Fig. 9. Time dependence of θ_1, θ_2 for parameter values from b-region. $G = 1.1$, $Da = 0.081$, $r = 1.25$, $q = 0$ (θ_1———, θ_2- - - - - - -)

Discussion

Method here presented represents the way how to investigate the type of dynamical behavior of stiff system of model equations without the direct integration. It is based on studying geometric and stability properties of so called fast eq. (23). The method is capable of finding Hopf bifurcation points, regions of different types of oscillation regimes, eventually saddle-node limit points.

The studied system—two well-mixed cells in series and backmixing with catalytic reaction and catalyst activity changes is able to exhibit a variety of different patterns of dynamical behavior. However, parameter region under investigation does not cover all qualitatively different types of behavior since there is a possibility that (23) could exhibit periodic behavior as well. This case is described elsewhere [18]. We have found out that reactors can operate:

- both in steady state
- one in steady state while the other in oscillation mode
- both in oscillation mode, with ratios of their periods 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4.

Our results are in good consistence with the results obtained by Kumar et al. [19]. They investigated the behavior of two isothermal continous stirred tank reactors in which autocatalytic reaction takes place.

The influence of reactor volumes ratio r is significant, especially if its values are close to unity, i.e. $r = 0.5 - 2$. Coefficient of backmixing q does not introduce new qualitatively features to the patterns of dynamical behavior and for values $q > 0.2$ the change in q does not bring even important quantitative alterations of system behavior—Fig. 2.

Symbols

a	heat transfer area [m^2]
c	concentration [mol m^{-3}]
c_p	specific heat [J kg^{-1} K^{-1}]
Da	Damkoehler number
E	activation energy [J mol^{-1}]
F	dimensionless parameter
G	dimensionless parameter
$-\Delta H$	reaction enthalpy [J mol^{-1}]
k_R	reaction rate constant [mol^{-1} s^{-1} m^3]
k_D^+	adsorption rate constant [mol^{-1} s^{-1} m^3]
k_D^-	desorption rate constant [s^{-1}]
n_V	concentration of free active sites [mol kg^{-1}]
n_c	total concentration of active sites [mol kg^{-1}]
q	coefficient of backmixing
r	reactor volumes ratio
R	gas constant [J mol^{-1} K^{-1}]
t	time [s]
T	temperature [K]
ΔT_{ad}	adiabatic temperature rise [K]
V	reactor volume [m^3]
V	volumetric rate [m^3 s^{-1}]
W	catalyst weight [kg]
Y	dimensionless concentration
α	dimensionless activation energy
β	dimensionless adiabatic temperature rise
ε	dimensionless parameter
θ	dimensionless temperature
$\varkappa$	dimensionless parameter
μ	dimensionless parameter
ξ_W	catalytic reaction rate [mol kg^{-1} s^{-1}]
$\dot{\Xi}$	dimensionless catalytic reaction rate
ϱ	reaction mixture density [kg m^{-3}]
ϱ_b	catalyst bed density [kg m^{-3}]
σ	coefficient of heat transport through reactor wall [J K^{-1} s^{-1} m^{-2}]
τ	dimensionless time
τ_S	characteristic time of activity changes [s]
τ_R	reactor residence time [s]
$\dot{\Phi}_W$	rate of catalyst activity changes [mol kg^{-1} s^{-1}]
Φ	catalyst activity
$\dot{\Phi}$	dimensionless rate of catalyst activity changes

Subscripts

A	key component
D	activity changes
J	impurity
R	catalytic reaction
0	inlet
1	first reactor
2	second reactor

Superscript

o	conditions on fresh catalyst

References

[1] Mikuš, O., V. Pour and V. Hlaváček: Chem. prum. **30** (1980) 222.
[2] Mikuš, O., V. Pour and V. Hlaváček: Chem. prum. **30** (1980) 278.
[3] Cutlip, M. B., C. N. Kenney: Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. **65** (1978) 475.
[4] Varghese, P., J. J. Carberry and E. E. Wolf: J. Catal. **55** (1978) 76.
[5] Turner, J. E., B. C. Sales and M. B. Maples: Surf. Sci. **103** (1981) 54.
[6] Turner, J. E., B. C. Sales and M. B. Maples: Surf. Sci. **109** (1981) 591.
[7] Sales, B. C., J. E. Turner and M. B. Maples: Surf. Sci. **112** (1981) 272.
[8] Sales, B. C., J. E. Turner and M. B. Maples: Surf. Sci. **114** (1982) 381.
[9] Eigenberger, G.: Chem. Engng. Sci. **33** (1978) 1255.
[10] Eigenberger, G.: Chem. Engng. Sci. **33** (1978) 1263.
[11] Chang, H. C., and M. Aluko: Chem. Engng. Sci. **36** (1981) 1611.
[12] Chang, H. C., and M. Aluko: Chem. Engng. Sci. **39** (1984) 37.
[13] Chang, H. C., and M. Aluko: Chem. Engng. Sci. **39** (1984) 51.
[14] Mišščenko, J. F., and N. Ch. Rozov: Differencial'nyje uravnenija s malym parametrom i relaksacionnyje kolebanija. 1st edition Moscow: Nauka 1975.
[15] Sheintuch, M., and D. Luss: Chem. Engng. Sci. **40** (1985) 1653.

[16] Kubíček, M.: ACM Trans. Math. Software **2** (1976) 198.
[17] Villadsen, J., and M. Michelsen: Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation. 1st edition Englewood Cliffs: Prentice-Hall 1978.
[18] Barto, M., and I. Hyánek: to be published.
[19] Kumar, R. V., V. K. Jayaraman, B. D. Kulkarni and L. K. Doraiswamy: Chem. Engng. Sci. **38** (1983) 673.
[20] Prigogine, I.: From Being to Becoming. 1st edition. New York: W. H. Freeman and Co. 1980.
[21] Prigogine, I., and Isabelle Stengers: Order Out of Chaos. 1st edition. New York: Bantam Books 1984.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · **270** (1989) 2 · S. 365–376

Institute of Chemical Process Fundamentals, Czechoslovak Academy of Science, Prague (Czechoslovakia)

Topological Aspects of Chemical Reactivity

Substituent Effect on the Validity of Woodward-Hoffmann Rules[1]

By **R. Ponec**[2]

With 4 Figures

(Received 20th July 1987)

Summary

The recently introduced integral index of similarity has been applied to the systematic investigation of the substituent effect on pericyclic reactivity. The possibilities of using this new topological approach as an universal means of analysing the structural factors favourable for eventual violation of Woodward-Hoffmann rules are discussed.

Introduction

In a previous study [1] a simple formalism has been proposed allowing to formulate the selection rules in chemical reactivity on the basis of incorporation of the so-called similarity index [2] into the framework of the generalized overlap determinant method [3]. In contrast to existing alternative techniques, the proposed approach is characterized by that the discrimination between the allowed and forbidden reactions does not arise from the qualitative differences in the symmetry or the nodal structure of the molecular orbitals [4–9], but it is based on the comparison of numerical values of certain coefficient—the so-called integral index of similarity. Even if this numerical aspect represents a certain complication for the use of the criterion in simple cases, the negative impact of this complication is more than compensated by a number of new possibilities that the proposed approach brings for the qualitative theory of organic reactivity. These possibilities arise to a considerable extent from that the use of criterion is not influenced by any symmetry restrictions. It can be therefore easily applied even in situations where the high symmetry required for the construction of correlation diagramms is lowered e.g. by the substitution etc. This opens the direct way to the explicit study of such important questions as whether the deviations from the perfect symmetry can induce the violation of Woodward-Hoffmann rules or, inversely, to what extent such deviations can be tolerated without disturbing the validity of these rules.

Although these important questions have been discussed by a number of authors [6–8, 10–12], the present situation is still far from being completely satisfactory. The existing techniques are either too simple to allow more than rough qualitative discussions or, as e.g. the mapping analysis [6] too complicated numerically.

---

[1] Dedicated to Prof. Rudolf Zahradnik on occasion of his 60th birthday.

[2] Robert Ponec, Institute of Chemical Process Fundamentals, Czechoslovak Academy of Science, Prague 6 – Suchdol, 165 02 Czechoslovakia.

Our aim in this study is to demonstrate that the proposed similarity index does provide a sufficiently universal and still relatively simple means of the analysis of the above problems the solution of which exceeds the scope of strict applicability of Woodward-Hoffmann rules.

Theoretical

Since the physical principles lying in the basis of the proposed approach are sufficiently described in the original literature [1] we confine ourselves only to the discussion of the basic ideas in the extent necessary for the purpose of this study. As demonstrated in the previous study, the use of the criterion is based on the analogy with the so-called least-motion principle. This principle, introduced into the chemical reactivity theory by Rice and Teller [13, 14] expresses the condition of an easy course of chemical reaction by the requirement of minimal changes in both nuclear and electron configuration of reacting molecules. Even if this simple criterion seems to be intuitively reasonable its impact on the formulation of practically applicable selection rules has been so far rather limited. This is probably due to difficulties connected with the conversion of the original verbal formulation into the appropriate mathematical form. This concerns, above all, the abstract criterion of minimal changes in electron configurations. Since, however, the well known Woodward-Hoffmann rules are based just on this electronic factor it is apparent that the really satisfactory exploitation of the least motion principle cannot be achieved without including into its formalism this abstract, usually neglected condition.

A certain progress in this direction seems to arise from the recently introduced topological description of chemical reactivity. This topological description is based on the so-called overlap determinant method [5] and on its generalizations allowing to describe the chemical reaction as a continuous process in which the initial reactant is converted, via the stadium of general transient species, into the corresponding product. On the basis of this continuous picture the structure of the above transient species can be characterized by the so-called topological density matrix $\Omega(\varphi)$ [3]. What is now important is, that the structural information hidden in the matrices $\Omega(\varphi)$ and in their dependence on the change of the argument φ can be exploited just for the characterization of the changes in electron configurations that the least motion principle speaks about. Such a characterization is based on the so-called generalized similarity index $r(\varphi)$ the values of which can be regarded as a measure of the extent of electron reorganization on going from the reactant, characterized by the matrix $\Omega(0)$, into the corresponding transient species at the general point of the concerted reaction coordinate [eq. (1)].

$$r(\varphi) = \frac{1}{N(\varphi)} Tr(\Omega(0)\,\Omega(\varphi)) \tag{1}$$

On the basis of this interpretation, the overall extent of the electron reorganization during the whole reaction can be characterized by the dependence $r(\varphi)$ vs. φ or, better, by the deviations of this dependence from the "standard" line $r(\varphi) = 1$ that corresponds

to a hypothetical reactin proceeding without any change in electron configurations. In order to concentrate the information hidden in the dependence $r(\varphi)$ vs. φ into one numerical characteristics it is natural to introduce the integral similarity index J [1] [eq. (2)]

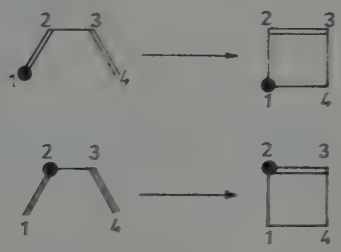
$$J = \frac{\int_0^{\pi/2} (1 - r(\varphi))\, d\varphi}{\int_0^{\pi/2} d\varphi} = 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} r(\varphi) d\varphi. \qquad (2)$$

Intuitive idea, connecting the preferrence of certain reaction paths with the requirement of minimal changes in electron configurations can be, using this index, naturally expressed in the form of simple expectation on the basis of which the allowed reactions are characterized by smaller J values than the forbidden ones. The reliability of this interpretation has been verified on a number of examples covering the whole class of concerted pericyclic reactions. The discrimination based on the values of the integral index has been in all cases found to be in harmony with the prediction of Woodward-Hoffmann rules [1].

Stimulated by these results we attempt in this study to extend the applicability of the above criterion beyond the scope of strict Woodward-Hoffmann rules by explicitly studying the effect of the substitution on the "allowedness" and or "forbiddeness" of pericyclic reactions. In the following part such an extension will be demonstrated on a number of examples.

Results and Discussion

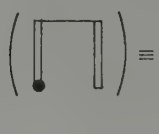
As the simplest example let us analyze the effect substituent on the conrotatory and disrotatory cyclization of butadiene to cyclobutene. (Scheme I) Similarly as in the previous study, the structure of these molecules be described by the bonding functions Φ_R and Φ'_p constructed in the form of Slater determinant from HMO π-molecular orbitals of substituted butadienes and from the corresponding localized π'_{23} and σ'_{14} bonds of substituted cyclobutenes.



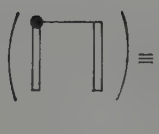
SCHEME I

Adopting a simple approximation modelling the effect of substitution by the change of coulombic integrals α, the corresponding orbitals can be obtained by the diagonaliza-

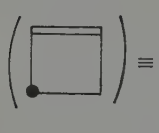
tion of HMO secular determinants (3a)–(3d).



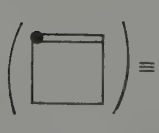
$$\equiv \begin{vmatrix} \alpha & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{vmatrix}_{\chi} \tag{3a}$$



$$\equiv \begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & \alpha & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{vmatrix}_{\chi} \tag{3b}$$



$$\equiv \begin{vmatrix} \alpha & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}_{\chi'} \tag{3c}$$



$$\equiv \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & \alpha & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}_{\chi'} \tag{3d}$$

Here it is, however, necessary to realize, that these determinants give the corresponding orbitals in the form of LCAO expansions in the basis of generally different atomic orbitals χ and χ'. Since the crucial step of the overlap determinant method as well as of all its subsequent generalizations is based on the mutual transformation of these bases it is convenient to mention this question in more details. In a previous original study [5] a simple method has been proposed describing this transformation with the aid of the so-called assigning tables. This method is based on a simple graphic technique, allowing to characterize the phase relations between the basis sets χ and χ' on the basis of comparison of the nodal structure of corresponding orbitals. The decisive factor that determines the form of assigning tables is the reaction mechanism. In the case of forbidden disrotatory cyclization these tables have the form of simple identity [5] [eq. (4)].

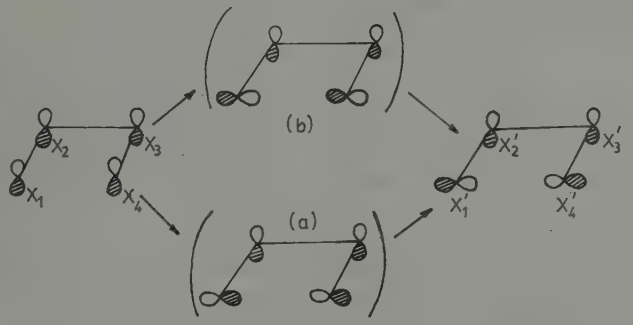
$$\begin{aligned} \chi_1' &\rightarrow \chi_1 \qquad \chi_3' \rightarrow \chi_3 \\ \chi_2' &\rightarrow \chi_2 \qquad \chi_4' \rightarrow \chi_4 \end{aligned} \tag{4}$$

Situation is, however, slightly more complicated for conrotatory reaction where there are two alternative assignments (5a), (5b), depending on whether the rotation of terminal

CH_2 groups proceeds in positive or in negative directions (Scheme II).

$$\chi_1' \to -\chi_1 \qquad \chi_3' \to \chi_3$$
$$\chi_2' \to \chi_2 \qquad \chi_4' \to \chi_4 \tag{5a}$$

$$\chi_1' \to \chi_1 \qquad \chi_3' \to \chi_3$$
$$\chi_2' \to \chi_2 \qquad \chi_4' \to -\chi_4 \tag{5b}$$



SCHEME II

As a consequence of the equivalence of both modes of rotation, this ambiguity has no impact on the validity of the approach and the results do not depend on which of the alternative assignments is actually used. In our case this invariance ensures that in describing the reorganization of electron density in terms of topological density matrix $\Omega(\varphi)$ as well as of closely related similarity index $r(\varphi)$, the differences appear only between the disrotation and the conrotation but not between the individual alternative modes of conrotation.

After this brief discussion of the problems related to the construction of assigning tables let us return back to the primary problem of our study, the analysis of substituent effect on "allowedness" and "forbiddeness" of butadiene cyclization.

In agreement with simple model described by eqs. (3a)–(3d), the substituent effect was characterized by the systematic variation of the coulombic integrals α. In our case we have confined ourselves to the values $\alpha = 0 \pm 1$ and $\pm 2\beta$ modelling the substitution by both donor ($\alpha > 0$) and acceptor substituents ($\alpha < 0$). Calculated values of corresponding integral indices J in dependence on the change of coulombic integral α are presented graphically in Figs. 1 and 2. Let us attempt now to discuss some principal features of the proposed dependences.

The first result than can be deduced from the above figures concerns the symmetrical nature of corresponding J vs. α curves. This symmetry suggests that in influencing the reaction, both donor and acceptor substituent can be expected to behave analogously. Another interesting conclusion arising from the comparison of general trends in substituent induced variations in J concerns the different sensitivity of disrotatory and conrotatory cyclizations to the influence of substitution. This different sensitivity manifests

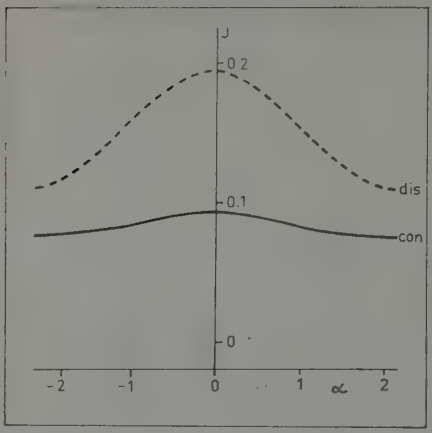


Fig. 1
Calculated dependence of integral similarity index J on the value of the coulombic integral α for concerted conrotatory (full line) and disrotatory (broken line) cyclization of 1-substituted butadienes to corresponding cyclobutenes

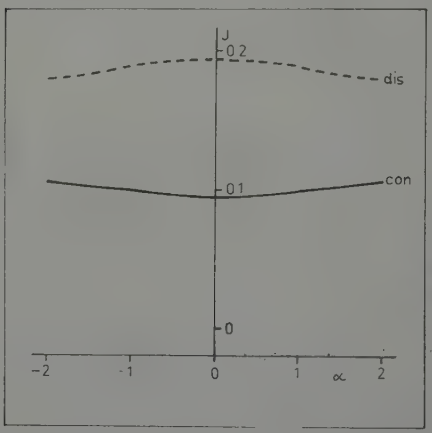


Fig. 2
Calculated dependence of integral similarity index J on the value of the coulombic integral α for concerted conrotatory (full line) and disrotatory (broken line) cyclization of 2-substituted butadienes to corresponding cyclobutenes

itself in the narrowing of the gap between the corresponding curves with increasing $|\alpha|$. In harmony with the general interpretation of J values in terms of the least motion principle this narrowing can be regarded as indicating the "washing up" of the differences between the allowed and forbidden reactions. This result is not of course surprising since it only confirms the conclusions that were already known from earlier theoretical studies [10, 11]. The importance of the proposed approach consists, however, not only in reproducing the known results but, and this is much more interesting, also in that it allows to analyse a number of different aspects of substituent effect on pericyclic reactivity in a consistent universal way. One of such aspects concerns the possibility of systematic investigation of the influence of the position and the "strength" of the substitution. In our case the curves in Figs. 1 and 2 imply that whereas the 1-substitution leads for both conrotation and disrotation to the decrease in J, the analogous 2-substitu-

tion affects both reaction modes differently. Disrotatory reaction is characterized by the decrease in J whereas the effect on the corresponding conrotation is opposite.

The crucial step of the analysis consists now in the interpretation of these abstract theoretical conclusions. This interpretation is based on the above mentioned analogy with the least motion principle in terms of which the decrease in J can be regarded as indicating the facilitation of the reaction. Analogously the increase in J corresponds to the desactivating effect. On the basis of this interpretation it is then possible to expect the conrotation to be facilitated by 1- and desactivated by 2-substitution whereas the effect on the disrotation is always facilitating. From the point of view of the reliability of the proposed model it is now important that all the above predictions are experimentally confirmed. Thus in the case of conrotatory reaction, the activating influence of 1- as well as desactivating influence of 2-substitution finds its reflection in the corresponding variation of experimental activation energies [15, 16]. Slightly more complicated situation takes place in the case of disrotation where due to the forbiddeness of the reaction the experimental data are much more scarce. Nevertheless the predicted activating influence seems to be confirmed in this case as well [17].

In spite of being certainly interesting, the theoretical prediction of how a given substitution can affect a given reaction does not, however, represent the only possibility of use of the proposed model. Probably even more interesting is the exploitation of the information hidden in the abstract J vs. α curves for the purpose of systematic investigation of substituent effect on the validity of Woodward-Hoffmann rules. Thus in our case the comparison of conrotatory and disrotatory curves in Fig. 1 demonstrates that these curves only asymptotically approach without displaying any tendency to crossing. This implies that the inequality $J_{con} < J_{dis}$ that ensures the preferrence of conrotatory reaction is satisfied within the whole interval of the substituent electronegativities α. We can thus see that even if the substitution is able to alter the reactivity of both conrotatory and disrotatory reactions, its effect is not so strong to induce the preferrence of "forbidden" disrotation and to violate thus the Woodward-Hoffmann rules. This result thus numerically expresses the widespread intuitive belief in that the meaning of the concepts of allowedness and forbiddeness can be frequently retained irrespective of eventual deviations from the ideal symmetry required by the Woodward-Hoffmann rules. In another words, the above results confirm, even if in one particular case, the well established fact that Woodward-Hoffmann rules are usually little sensitive to the substitution. The particular nature of the above example is not, however, too restrictive since the methodology itself is general enough to be analogously applied to any other case of pericyclic reaction. This opens the direct way not only to the systematic study of the substituent effect on the universality of Woodward-Hoffmann rules but also to the quantitative evaluation of the structural factors favourable for the eventual violation of these rules. For this purpose the numerical nature of the discrimination between the preferred and disfavoured reaction paths is especially convenient.

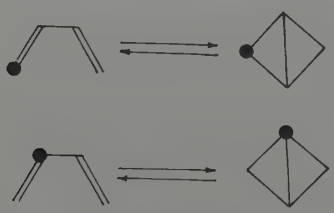
Thus e.g. referring to the above example of butadiene to cyclobutene cyclization it is possible to ask whether the inability of substitution to reverse the inequality $J_{con} < J_{dis}$ is not due to relatively large difference between the corresponding J values for the parents

unsubstituted molecules. If this is true, the best change of violating the Woodward-Hoffmann rules can be expected for reactions characterized by the sufficiently small difference between the corresponding "allowed" and "forbidden" J values. As demonstrated in a previous study [1] such situation is typical e.g. for the valence isomerizations. Let us therefore attempt to verify the validity of the above expectations by explicitly analysing the effect of substitution on the rearrangement of 1,3 butadiene to [1, 1, 0] bicyclobutane.

Before starting the detailed discussion of this reaction it is however, necessary to say a few words about the possible complications accompanying the use of the proposed model in this case. This model in the above form is designed specifically to describe the concerted reactions and for its predictions to be reliable it is necessary to be sure whether the reaction actually is concerted. This is, however, just what is not certain in the case of the above reaction. Even if it is true that the observed ($s + a$) stereochemical course [18] is in harmony with the prediction of Woodward-Hoffmann rules [4, 19], the mere agreement of the theory and experiment is not in this case sufficient to warrant the concertedness of the reaction. As a possible alternative to concerted process it is necessary to take into account also the two-step nonsynchronous mechanism advocated by DEWAR [20, 21]. Since our aim in this study is not to solve the question of the detailed mechanism of this reaction we disregard the above uncertainties and in discussing the nature of substituent effect we confine ourselves only to simple model case of competition of concerted $s + s$ and $s +$ a reaction paths compatible with Woodward-Hoffmann rules. In this connection it is probably worth saying that this limitation is in no way dictated by some inherent limitations of the proposed approach but rather it reflects our effort not to exceed the scope of the paper as demarcated by the tittle.

The generalization of the model to multistep reaction paths is, however, quite straightforward and will be described elsewhere.

After having discussed some problems complicating the use of the proposed model let us proceed directly to the promissed analysis of the substituent effect on concerted $s + s$ and $s + a$ transformations. For the sake of brevity we omit the detailed description of the whole procedure and our interest will be concentrated only to several crucial steps. First of them concerns the description of the structure of reacting molecules. For this purpose a standard model describing the butadiene by the set of HMO π-molecular orbitals and the bicyclobutane by the set of localized, σ_{13}, and σ_{24} bonds has been used. The substitution has been again modelled by the change of coulombic integral α.



SCHEME III

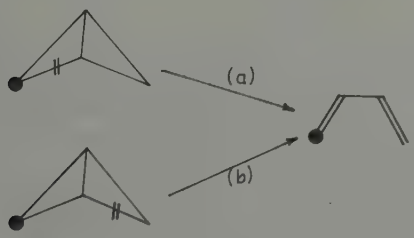
Similarly as in the previous case, the crucial step concerns the corresponding assigning tables. In the case of forbidden $s + s$ mechanism their form is given by simple identity (6a) whereas in the case of $s + a$ mechanism there are two alternative assignments (6b) and (6c).

$$\chi_1' \to \chi_1 \qquad \chi_3' \to \chi_3 \qquad (6a)$$
$$\chi_2' \to \chi_2 \qquad \chi_4' \to \chi_4$$

$$\chi_1' \to -\chi_1 \qquad \chi_3' \to \chi_3 \qquad (6b)$$
$$\chi_2' \to \chi_2 \qquad \chi_4' \to \chi_4$$

$$\chi_1' \to \chi_1 \qquad \chi_3' \to \chi_3 \qquad (6c)$$
$$\chi_2' \to \chi_2 \qquad \chi_4' \to -\chi_4$$

The assignment (6b) corresponds to the situation where the antarafacial component is localized at the substituted atom whereas the remaining assignment describes the phase inversion at the unsubstituted terminal atom. Translated into the usual chemical language these two assignments can be regarded as describing the antarafacial opening of substituted and unsubstituted cyclopropane ring respectively. (Scheme IV). In contrast to the above case of butadiene cyclization these two assignments are no longer equivalent and, as a consequence of this nonequivalence, the substituent can affect the corresponding reactions in a different way.



SCHEME IV

In order to visualize the detailed nature of the substituent effect the calculated values of corresponding J indices in dependence on the substituent electronegativity at 1- and 2-positions are presented in Figs. 3 and 4. Being aware of the possible restrictions arising from the specific choice of concerted reaction paths let us attempt to discuss the principal features the presented J vs. α curves. Let us start by the case of 1-substitution for which the corresponding curve is presented in Fig. 3. The most striking difference in comparison with previous figures concerns the nonsymmetrical effect of the substituent electronegativity. This is best demonstrated on the line a describing the forbidden $s + s$ reaction. Whereas the acceptor substitution is predicted to increase the rate of the isomerization, the donor substituents are expected to display practically

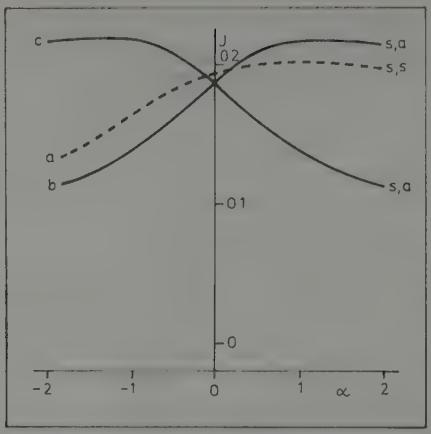


Fig. 3
Calculated dependence of integral similarity index J on the value of the coulombic integral α for concerted $s + a$ (full lines) and $s + s$ (broken line) cyclization of 1-substituted butadienes to corresponding bicyclobutanes

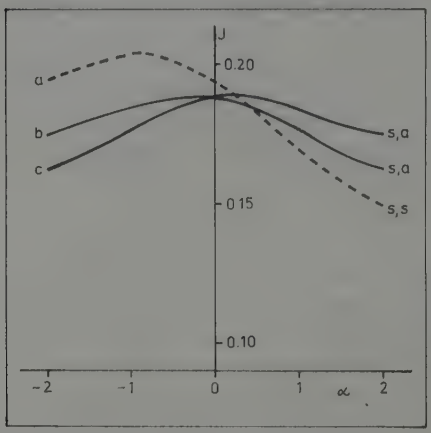
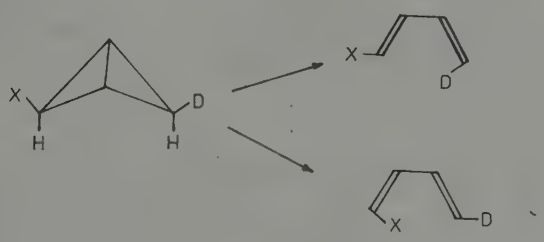


Fig. 4
Calculated dependence of integral similarity index J on the value of the coulombic integral α for concerted $s + a$ (full lines) and $s + s$ (broken line) cyclization of 2-substituted butadienes to corresponding bicyclobutanes

no effect. Analogous, but slightly more complex picture holds also for the $s + a$ mechanism where there are two different lines b and c corresponding to two alternative assignments (6b) and (6c). In harmony with what has been said above the line b depicts the situation where the antarafacial opening takes place at the substituted ring whereas the line c analogously describes the antarafacial opening of the unsubstituted ring. Because of nonequivalence of these two reaction modes, the corresponding lines display the completely different sensitivity to the substituent effect. As a result of competition of these two reaction modes the reaction is again predicted to conform the Woodward-Hoffmann rules and to prefer the $s + a$ mechanism. The fact that this preferrence apears as a consequence of superposition of two different $s + a$ reaction modes has, however, important implications that in principle could be observed experimentally. These implications concern the crucial effect of substituent electronegativity in dis-

criminating between the alternative $s + a$ modes. Thus whereas the acceptor substituents are expected to induce the antarafacial opening of the substituted ring, the donor substitution analogously prefers the same scission of the unsubstituted ring. Although the experimental verification of these predicted effects on properly selected model compounds (Scheme V) seems to be relatively simple it is necessary to be aware of the fact that such a comparison need not be entirely decisive. Complications arise again from the above mentioned incertainties with the reaction mechanism since without being sure that the reaction actually is concerted it is not also possible to estimate whether and to what extent the theoretical model really corresponds to experimental reality. These complications could be, in principle, avoided by analogously analyzing the substituent effect on alternative two-step mechanism but since such analysis lies outside the scope of this introductory study, we leave the problem of verification of above effects completely opened.



SCHEME V

Irrespective of these complications arising from the model nature of our study let us finally proceed to the discussion of the effects of remaining 2-substitution. The corresponding J vs. α curves for the possible concerted reaction paths are presented in Fig. 4. In contrast to all previous example this case is instructive just by that it confirms our proposal concerning the possible violation of Woodward-Hoffmann rules for valence isomerizations. This possibility arises from the specific form of J vs. α curve for $s + s$ reaction. As can be seen from the Fig. 4 this curve exhibits monotonous decrease with increasing donor substitution. This decrease is so strong that for substituents characterized by $\alpha \geqq 0.5\beta$ the corresponding J values suggest the $s + s$ reaction to become more favourable than normally allowed $s + a$ reaction. Although it would be certainly interesting to verify this theoretical prediction by comparing with experiment it is again necessary to be aware of the fact that the reliability of such comparison crucially depends on whether the reaction is or is not concerted. The definite answer concerning the eventual violation of Woodward-Hoffmann rules can thus be in this case also obtained only after complementing the above picture by analogous curves for nonconcerted reaction paths.

Summarizing the above results it is perhaps possible to express our belief that because of its simplicity and universality the proposed model can significantly help not only in systematic investigation of the substituent effect on Woodward-Hoffmann rules

but, after being generalized to nonconcerted reaction paths, also in the theoretical elucidation of mechanisms of chemical reactions. Such an extension is being prepared in our laboratory and will be published elsewhere.

References

[1] Ponec, R.: Z. phys. Chemie, Leipzig, in press.
[2] Polansky, O. E., and G. Derflinger: Int. J. Quant. Chem. **1** (1967) 379.
[3] Ponec, R.: Collect. Czech. Chem. Commun. **50** (1985) 1121.
[4] Woodward, R. B., and R. Hoffmann: Angew. Chem. **81** (1969) 797.
[5] Ponec, R.: Collect. Czech. Chem. Commun. **49** (1984) 455.
[6] Trindle, C.: J. Amer. Chem. Soc. **92** (1970) 3251, 3255.
[7] Zimmermann, H.: Accounts Chem. Res. **4** (1971) 272.
[8] Goddard, W. A.: J. Amer. Chem. Soc. **94** (1972) 793.
[9] Longuet-Higgins, H. C., and E. W. Abrahamson: J. Amer. Chem. Soc. **87** (1965) 2045.
[10] Epiotis, N.: Amer. Chem. Soc. **95** (1973) 1191, 1200, 1206, 1214.
[11] Michl, J.: in Physical Chemistry An Advanced Treatise. H. Eyring, D. Henderson and W. Jost (Ed.) Vol. 7, p. 125. New York: Academic Press 1970.
[12] Volatron, F., Nguyen Tronh Anh, Jean Y.: J. Amer. Chem. Soc. **105** (1983) 2359.
[13] Rice, F., and E. Teller: J. Chem. Phys. **6** (1938) 439.
[14] Rice, F., and E. Teller: J. Chem. Phys. **7** (1939) 199.
[15] Kirmse, W., N. G. Rondan and K. N. Houk: J. Amer. Chem. Soc. **106** (1984) 7989.
[16] Criegee, R., D. Seebach, R. E. Winter, B. Börretzen and H. A. Brune: Chem. Ber. **98** (1965) 2339.
[17] Nozoe, T., T. Hirai, T. Koayashi and H. Hayashi: Tetrahedron Lett. (1970) 3501.
[18] Closs, G. L., and P. E. Pfefer: J. Amer. Chem. Soc. **90** (1968) 2452.
[19] Aihara, J.: Bull. Chem. Soc. Jap. **51** (1978) 1788.
[20] Dewar, M. J. S., and S. Kirschner: J. Amer. Chem. Soc. **97** (1975) 2931.
[21] Dewar, M. J. S.: J. Amer. Chem. Soc. **106** (1984) 209.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · 270 (1989) 2 · S. 377–383

Departamento de Electroquímica, Universidad Autónoma de Madrid, Canto Blanco (España)

Studies of Chromium(III)-Gluconate Complexes in Acidic Solutions by Liquid-Liquid Extraction

By **P. Beneitez** and **S. Ayllon**[1]

With 2 Figures and 1 Table (Received 21st December 1987)

Zusammenfassung

Die Komplexe von Chrom(III) und Gluconsäure in saurer Lösung sind durch Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Di-2-ethylhexyl-phosphorsäur ein Kerosen (Shellsol-T) untersucht worden. Die Verteilung von Chrom(III) zwischen organischer und wäßriger Phase wurde mit ^{51}Cr bestimmt.

Aus den graphisch ermittelten Versuchsdaten folgt, daß es in der wäßrigen Phase ein Chrom(III)-Gluconat-Komplex mit zwei Chromatome für drei Gluconateliganden existiert, dessen Stabilitätskonstante den Wert $4{,}55 \times 10^{-3}$ hat. Auf Grund der Elementaranalyse, kryoskopischen Daten und IR-Spektren wird die Struktur des isolierten Komplexes $H_2(Cr_2(GH_3)_3(OH)_2) \cdot 2\,H_2O$, vorgeschlagen.

Introduction

Gluconic acid and its salts are used extensively as sequestering agents for metal ions, generally, in alkaline systems [1–10]. The interest in this complexing agent has increased significantly, and numerous industrial applications have been reported [11–13].

Complexes of chromium(III) and other ions with gluconic acid have been studied as early as 1936 [14–15]. However, because of the difficulty in isolating pure solid gluconate compounds, these data may be of questionable value. More recently, FIALKOV [16–17] has studied the complexes of aluminium(III) and chromium(III) with gluconic acid and found to be similar to the iron(III) gluconate complex. The solid complexes have been isolated and have the formulas $Cr_2(GH_3)(GH_4)_2(OH)_2$, $H(Cr(GH)) \cdot 2\,H_2O$ and $Na(Cr(GH))$.

The present study is an attempt to ascertain the nature and stability of the gluconate-chromium(III) complexes in acidic solution. Due to the complex nature of the solutions which frequently contained several chromium species, much of our treatment is approximate. However, by placing together some pieces of evidence obtained by a number of independent methods, we have obtained a partial picture of this rather complicated system.

Experimental

Reagents

Chromium(III)-nitrate, sodium nitrate, gluconic acid (E. Merck, p.a.) and kerosene (Shellsol-T) from Sociedad Petrolífera Española, Shell S.A., were used as supplied.

[1] P. BENEITEZ and S. AYLLON, Departamento de Electroquímica, Universidad Autónoma de Madrid, Canto Blanco, 28049-Madrid, España.

Di-2-ethylhexyl phosphoric acid (chemical grade, Koch-Light Laboratories LTD) was purified twice by distillation. All the other reagents were of A.R. grade and used without further purification. The solutions of these chemicals were freshly prepared just prior to use.

Principal solution of ^{51}Cr tracer was obtained from the Radiochemical Centre of Amersham containing 2.86 μgCr/ml in HCl with an activity of 1.0 mCi/ml.

Extraction procedure

Aqueous solutions consisted of 1.0×10^{-3} mol dm^{-3} Cr(III), variable sodium gluconateconcentrations, ionic strength adjusted to 0.5 mol dm^{-3} ($NaNO_3$) and variable *p*H (HNO_3, OHNa) were prepared.

Organic solutions of di-2-ethylhexyl phosphoric acid in the concentration of 1.0 mol dm^{-3} was prepared in kerosome (Shellsol-T).

Equal volumes of the aqueous and the organic phases (2 ml) were taken in special stoppered tubes. Two phases were mechanically shaken for a predetermined time period (35 min) until equilibrium was attained. All the experiments were done at temperature of 25 $\pm$ 0.1°C maintained in a thermostatic water bath. No emulsification was encountered and the phases were separated after shaking by centrifugation. Chromium in both phases was determined radiochemically by measuring the ^{51}Cr activity with a scintillation counter (Model 132 MA scaler, Tracerlab S.A.). The distribution coefficient (*D*) of the metal was thus given by the ratio of the activity in the organic phase to the activity in the aqueous phase. The *p*H of the aqueous solutions were measured by a EA 500 digital-*p*H-meter Metrohm Herisau, fitted with a EA 125 Metrohm combined glass electrode. Each experiment was repeated twice or three times.

Preparation of the Solid Metal Gluconate

Two solutions of the ligand 1.0 M (5 ml) were added, under stirring and at 25°C, to solutions of chromium(III)-nitrate 2.0 M (2.5 ml) and the *p*H were adjusted at 1.0 and 2.5. After twenty four hours, an ether-ethanol mixture (3 : 1) was added to these solutions. The green dark product deposited, in both cases, was immediatelly filtered off, washed with acetone and ethanol and dried in vacuo at room temperature for a week.

Analyses

Elemental analysis was carried out by the Microanalytical Unit of the Consejo Superior de Investigaciones Científicas. The metal content was carried out by standard method [18], previous organic matter decomposition with nitric and sulfuric acid while hot. The water molecules were determined by the Karl-Fischer method.

Physical Measurements

The IR spectra were measured between KBr discs and recorded on a Perkin-Elmer 557 spectrophotometer in the 400–4000 cm^{-1} region.

Results and Discussion

CONNICK and coworkers [19] started as early as 1949 to study metal complexes in aqueous solution by liquid-liquid extraction. With the following performance in our case.

The extraction of chromium(III) with di-2-ethylhexyl phosphoric acid has been previously described by the following equation (20):

$$Cr(H_2O)_6^{+3} + 2\overline{(HDEHP)_2} \rightleftarrows \overline{Cr(DEHP)_3(H_2O)_2(HDEHP)} + 3\,H^+ + 4\,H_2O \tag{1}$$

where HDEHP represents di-2-ethylhexyl phosphoric acid, which behaves as a dimer in the organic diluent [21–23].

Assuming an ideal behaviour in both phases, the distribution coefficient of Cr(III) may be described as:

$$D^0 = Kex(\overline{(HDEHP)_2})^2\,(H^+)^3 \tag{2}$$

for $D^0 = 1$ and taking logarithms:

$$pH^0_{1/2} = -(\tfrac{1}{3}\log Kex + \tfrac{2}{3}\log \overline{(HDEHP)_2}). \tag{3}$$

In presence of the ligand, gluconate, distribution coefficient can be easily written as:

$$D = \overline{(Cr(DEHP)_3(H_2O)_2(HDEHP))}\,(Cr)^{-1}_{total} \tag{4}$$

where

$$(Cr)_{total} = (Cr(H_2O)_6^{+3})\left(1 + \sum_1^j \beta_j (G^-)^j\right), \tag{5}$$

β_j being the stability constants of the metal-complexes insoluble in the organic phase.

Therefore, in presence of the ligand, the equilibrium constant may be expressed as:

$$Kex = D(H^+)^3\left(1 + \sum_1^j \beta_j (G^-)^j\right)(\overline{(HDEHP)_2})^{-2} \tag{6}$$

for $D = 1$ and taking logarithms:

$$pH_{1/2} = -\tfrac{1}{3}\log Kex - \tfrac{2}{3}\log \overline{(HDEHP)_2}) + \tfrac{1}{3}\log\left(1 + \sum_1^j \beta_j (G^-)^j\right) \tag{7}$$

from eq. (7) and (3)

$$pH_{1/2} - pH^0_{1/2} = \tfrac{1}{3}\log\left(1 + \sum_1^j \beta_j (G^-)^j\right) \tag{8}$$

or

$$\log\left(\left(\frac{H^0_{1/2}}{H_{1/2}}\right)^3 - 1\right) = \log \sum_1^j \beta_j (G^-)^j \tag{9}$$

From eq. (9), values of the stoichiometric coefficient for the metal-complexes as well as their stability constants were determined using graphical method.

Figure 1 shows the experimental results in form log D against equilibrium pH, at constant di-2-ethylhexyl phosphoric acid concentration and several total sodium gluconate concentrations. From these plots the $pH_{1/2}$ for extraction of chromium with HDEHP acid at several ion gluconate concentrations were determined.

Table 1 shows the $pH_{1/2}$ values and other parameters used in graphical method.

Assuming the formation of only one metal-complex in the aqueous phase, comparison between model function defined by eq. (9) and the experimental function $\log\left(\left(\frac{H^0_{1/2}}{H_{1/2}}\right)^3 - 1\right)$ against log (G^-) at constant reagent concentration suggests a value of the coefficient j

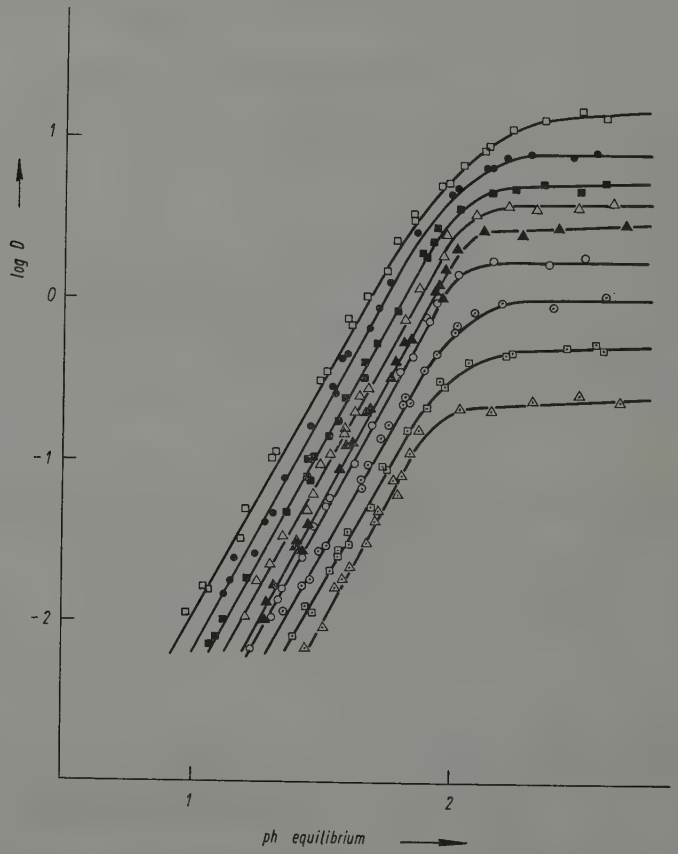


Fig. 1. Variation of log D against eqilibrium pH. System: 1.0×10^{-3} M $Cr(NO_3)_3/HGH_4$ − 1.0 M HDEHP in S.S.T. Ionic strength 0.5 M $NaNO_3$. Gluconic concentration: □ 13×10^{-3} M; ● 16×10^{-3} M; ■ 24×10^{-3} M; △ 32×10^{-3} M; ▲ 38×10^{-3} M; ○ 44×10^{-3} M; ⊙ 74×10^{-3} M; ⊡ 90×10^{-3} M; ◬ 123×10^{-3} M

Table 1. The pH of half-extraction of chromium in the presence of ion gluconate by di-2-ethylhexyl phosphoric acid solutions in kerosene

Gluconate-concentration (G^-)	log (G^-)	$pH_{1/2}$	$(H^0_{1/2}/H_{1/2})^3 - 1$	log $((H^0_{1/2}/H_{1/2})^3 - 1)$
0	–	1.415	0	–
13×10^{-3}	−1.886	1.677	5.13	0.709
16×10^{-3}	−1.795	1.727	7.61	0.881
24×10^{-3}	−1.619	1.812	14.44	1.159
32×10^{-3}	−1.494	1.869	21.90	1.340
38×10^{-3}	−1.420	1.916	30.85	1.489
44×10^{-3}	−1.356	1.947	38.30	1.538
74×10^{-3}	−1.130	2.046	76.85	1.885
90×10^{-3}	−1.045	2.115	124.00	2.093
123×10^{-3}	−0.910	2.149	157.34	2.197

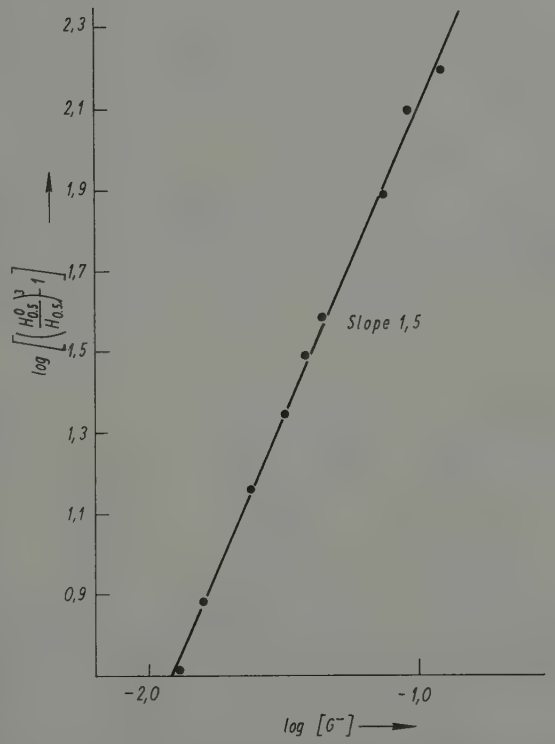


Fig. 2. Variation of log $\left(\left(\frac{H^0_{1/2}}{H_{1/2}}\right)^3 - 1\right)$ against log ligand concentration. System: 1.0×10^{-3} M $Cr(NO_3)_3/HGH_4$ – 1.0 M HDEHP in S.S.T. Ionic strength 0.5 M $NaNO_3$

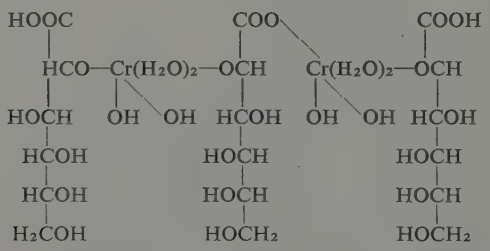
as equal to 1.5 for equilibria pH < 2.0 (Fig. 2). Therefore, the results of the above treatment indicate the formation in aqueous solution of metallic dimer complex Cr_2G_3. From the intercepts of the plot on the Y-axis, value of the stability constant $\beta_{23} = 4.55 \times 10^3$ was determined.

Cryoscopic studies of the solids metal-gluconate showed a molecular weight of 788.0. The elemental analysis data were (Found: C, 27.16; H, 5.30; Cr, 13.03%). These two observations suggest the general formula $C_{18}O_{27}H_{42}Cr_2$ (Calc.: C, 27.21; H, 5.33; Cr, 13.09%).

The water content (OH and/or H_2O) of the metal-complex was determined by the Karl-Fischer method. The number of water and/or hydroxyl ion involved in the species is close to four moles per gram atom of chromium.

The IR spectra of the solid complexes metal-ligand formed, at pH 1.0 and 2.5, exhibits the same pattern. Two bands at 1590 cm^{-1} and 1385 cm^{-1} corresponding to the antisymmetrical and symmetrical vibrations of the COO^- structure respectively [24] indicate the presence of the metal gluconate. Both compounds examined show carboxylic groups non-coordinated. This fact is clearly apparent from the presence of the band at 1720 cm^{-1} (free COOH). A very strong band at 3300 cm^{-1} suggets the presence of water molecules, which is supported by the appearance of another band at 1690 cm^{-1}. The absence of bands around 1800 cm^{-1} indicates non-formation of lactones.

In conclusion, under our experimental conditions there is only evidence for 2 : 3 complexes in aqueous solution as well as in the solid state. These species show carboxylic groups free of coordination, four (OH and/or H_2O) groups per atom of chromium and the absence of gluco-lactones. Therefore, in acidic solution the chromium(III)-gluconate complex is concluded to have two chromiums for three gluconate ligands with the formula $H_2(Cr_2(GH_3)_3(OH)_2) \cdot 2\,H_2O$ and the feasible structure (1) in the solid state:



(1)

This structure is in agreement with other studies showed by Fialkov, Peryshkina and Pecsok for the same gluconate ligand [16–17].

References

[1] Tanabe, H., and K. Okada: Takeda Kenkyusho Nempo. **21** (1962) 1, 11, 20.
[2] Blomqvist, K., and E. R. Still: An. Chem. **57** (1985) 749.
[3] Panda, C., and R. K. Patnaik: J. Indian. Chem. **53** (1976) 718.
[4] Vicedomini, M.: J. Coord. Chem. **12** (1983) 307.

[5] Panda, C., and R. K. Patnaik: J. Indian. Chem. **56** (1979) 133.
[6] González, J. Velasco: An. Chem. **74** (1980) 547.
[7] Zolotukhin, V. K., S. V. Linok, N. I. Verblyan and S. I. Balabas: Ukr. Khim. Zh. **29** (1963) 3.
[8] Fialkov, Y. A., and N. G. Peryshkina: Zh. Neorgan. Khim. **3** (1958) 1578.
[9] Swyder, D. T., and R. J. Kula: J. Electroanal. Chem. **3** (1962) 407.
[10] Lis, T.: Acta Cryst. **C40** (1978) 374.
[11] Young, J. H.: U.S. Patent 2, 927, 082.
[12] Durose, A. H.: U.S. Patent 2, 721, 836.
[13] Ritter, L.: U.S. Patent 2, 736, 725.
[14] Nilkantum, S. V.: J. Sci. Tech. India **2** (1936) 39.
[15] Traube, W., F. Kuhbier and W. Schröder: Ber. **69B** (1936) 2655.
[16] Fialkov, Y. A., V. V. Grigoreva, N. K. Davidenko and N. G. Peryshkina: Farm. Zh. **14** (1959) 1.
[17] Fialkov, Y. A., and N. G. Peryshkina: Zh. Neorgan. Khim. **3** (1958) 1578.
[18] Bermejo Martinez, F.: Química Analítica Cuantitativa. Santiago de Compostela (1963).
[19] Connick, R. E., and W. H. Mevey: J. Amer. Chem. Soc. **71** (1949) 3182.
[20] Beneitez, P., and S. Ayllon: Solvent Extraction and Ion Exchange **5** (4) (1987) 597.
[21] Crim, R., and Z. Kolarik: J. Inorg. Nucl. Chem. **36** (1974) 189.
[22] Mason, C. W.: J. Inorg. Nucl. Chem. **38** (1976) 2078.
[23] Peppard, D. F., J. M. Ferraro and G. M. Mason: J. Inorg. Nucl. Chem. **10** (1959) 275.
[24] Bellamy, L. J.: The Infra-red Spectra of Complex Molecules. Lowe and Brydone Ltd., Thetford, Norfolk (1975).

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · **270** (1989) 2 · S. 384–388

Academy of Mining and Metallurgy, Kraków, Poland

The Effective Nuclear Charges and their Relation to the Pauling's Electronegativity Scale

By **E. Görlich**[1]

With 3 Figures and 3 Tables (Received 21st November 1986)

Abstract

In the inorganic and physical chemistry electronegativity is universally accepted as a standardized characteristic of the elements and cations. The purpose of this paper is to show that the effective nuclear charge defined as $Z_{\mathrm{eff}_v} = \sqrt{I'_v}$ (where I'_v is the ionisation energy in the Rydberg units needed to remove the last valency electron from an atom) is closely related to the electronegativity as defined by Pauling, but much more precise both in its physical meaning as in its particular values.

The effective nuclear charge Z_{eff} is defined [1, 2] as $\sqrt{I'}$, where $I' = I/R_H$ that is the ionisation energy expressed in the Rydberg units (R_H = 13,595 eV at 0 K).

If all the valency electrons are removed from an atom by the ionisation potential I_v, an atomic core with group valency is obtained. Such a core, if the last valency electron is attached to it, forms a hydrogen-like system, a single electron (with the quantum number $n = 1$) being attracted by the effective nucleus, regarded as a point charge.

It is easy to show that the effective nuclear charges $Z_{\mathrm{eff}_v} = \sqrt{I'_v}$ represent a standardized characteristic of the chemical elements in full compliance with the electronegativity scale (Fig. 1). A linear relation exists between the electronegativity x_P and the Z_{eff_v} values:

$$\sqrt{I'_v} \sim x_P - 0.32 \tag{1}$$

The arbitrary chosen value for fluorine (4.0) was used by PAULING [3] in construction of the electronegativity scale. It is, through some coincidence, quite close to the Z_{eff_v} value for the F^{7+} core = 3.69 ($\Delta = 0.31$). The dimension of the Pauling's electronegativity is $\sqrt{\text{energy}}$ and that of the Z_{eff} is also $\sqrt{\text{energy}}$. The dimension of electrostatic charge is really: $\sqrt{\text{energy} \times \text{length}}$, but in the case of hydrogen-like atomic systems the mean distance electron-effective nucleus is inversely proportional to their effective nuclear charges and the Z_{eff} values are the same when expressed in the elementary charge units e^+.

There is no arbitrariness in the Z_{eff} scale, the values of the effective nuclear charges being directly obtained from the precise experimental data for the ionisation potentials. The physical meaning of Z_{eff} is completely straightforward, whereas electronegativity was not introduced as a precise physical quantity. The plots x_P vs Z and Z_{eff_v} vs Z, where Z is the atomic number (Fig. 2 and Fig. 3) show the less orderly arrangement of x_P

[1] Prof. Dr. EDWARD GÖRLICH, Academy of Mining and Metallurgy, Kraków, Poland.

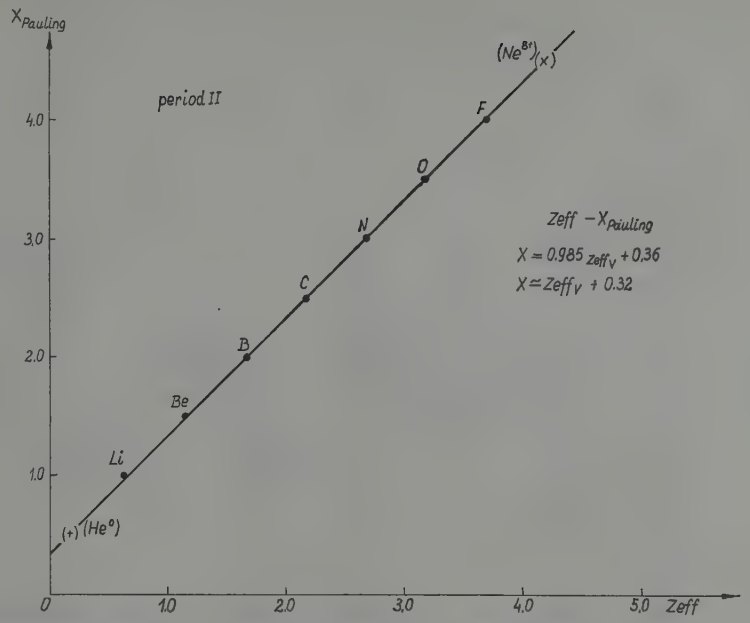


Fig. 1. A linear correlation between Pauling's electronegativity values x_P and the effective nuclear charges Z_{eff_v} for the second period elements

values in comparison with the Z_{eff_v} values, because the former evidently apply to some mixed oxidation states of the same atom, especially in the case of the *d*-electron elements.

In a close similarity to the modified electronegativity scales [4–8] in which the different oxidation states of atoms, for example Fe^{2+} and Fe^{3+} obtain somewhat arbitrarily, different electronegativity values, Z_{eff} can be precisely calculated from the potentials of ionisation to the respective oxidation states ($Z_{eff} = \sqrt{I'}$). Thus Z_{eff} for Fe^{2+} is 1.09 e, and for Fe^{3+} it is 1,50 e, the x_P values being proposed variously from 1.2 to 1.65 and even 1.8 for Fe^{2+} and 1.5 to 1.9 for Fe^{3+}. According to eq. (1), the proper values of the respective x_P should be 1.4 and 1.8. The last step of ionisation I_Z leaves bare nucleus of the atom and thus the respective effective charge $\sqrt{I'_Z}$ should be equal to Z. For the first ten lightest elements for which the I_Z values are known, there is a slight positive difference between $\sqrt{I'_Z}$ and Z, which for He^{2+} is only 0.0004 ($Z = 2.0000$ e and $Z_{eff_z} = 2.0004$ e). This difference shows slowly increasing values with growing atomic masses of the elements and for O^{8+} it is 0.0048. This fact can be explained by the assumption that some part of the energy is spent in dragging the positive nucleus after the departing negative electron for some distance in the process of ionisation. On the contrary the positive nuclei of the cores are mostly adequately screened by the remaining electrons, so that no such effect should appear (or it becomes completely negligible).

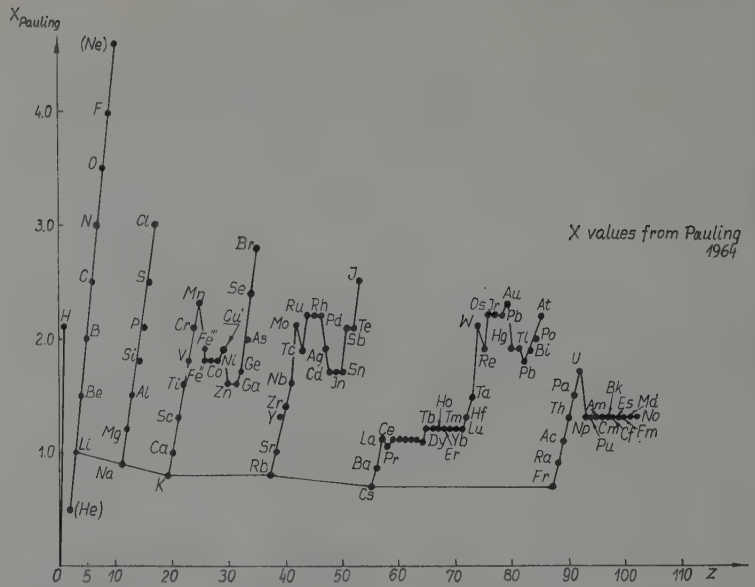


Fig. 2. Pauling's electronegativity values x_P as a periodic function of the atomic numbers Z of the chemical elements

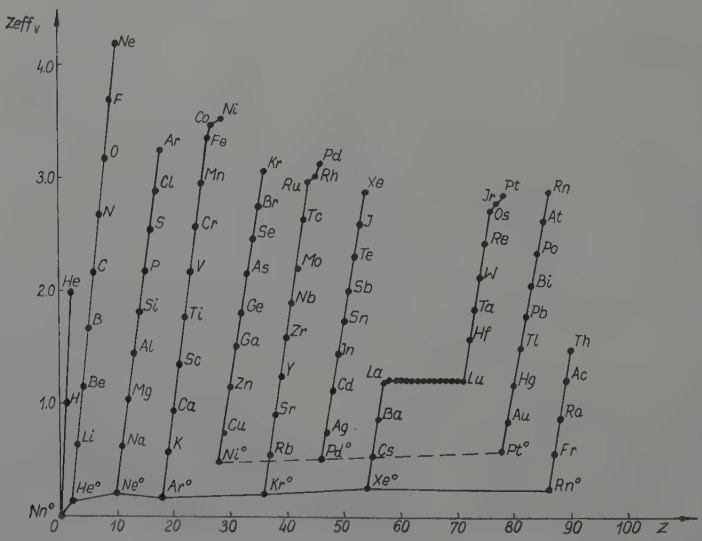


Fig. 3. The effective nuclear charges of the cations with group valencies Z_{eff_v} as a periodic function of the atomic numbers Z

Table 1. The effective nuclear charges of the group-valency cations Z_{eff_v} and the Pauling's electronegativity values x_P

Cation	Z_{eff_v}	x_P	Cation	Z_{eff_v}	x_P	Cation	Z_{eff_v}	x_P
Cs^+	0,535	0,7	Tl^{3+}	1,48	1,9	I^{7+}	2,58	2,5
Rb^+	0,554	0,8	Ga^{3+}	1,503	1,6	Cr^{6+}	2,582	2,1
K^+	0,565	0,8	Hf^{4+}	1,57	1,3	At^{7+}	2,60	2,2
Na^+	0,615	0,9	Zr^{4+}	1,589	1,4	Tc^{7+}	2,63	1,9
Li^+	0,630	1,0	B^{3+}	1,67	2,0	N^{5+}	2,683	3,0
Ag^+	0,746	1,9	Sn^{4+}	1,731	1,9	Os^{8+}	2,70	2,2
Cu^+	0,754	1,9	Pb^{4+}	1,764	1,8	Br^{7+}	2,753	2,8
Au^+	0,824	2,3	Ti^{4+}	1,783	1,6	Ir^{8+}	2,77	2,5
Ba^{2+}	0,858	0,85	Ta^{5+}	1,82	1,5	Pt^{8+}	2,83	2,2
Sr^{2+}	0,901	1,0	Si^{4+}	1,822	1,8	Xe^{8+}	2,845	–
Ca^{2+}	0,934	1,0	Ge^{4+}	1,834	1,8	Rn^{8+}	2,86	–
Mg^{2+}	1,051	1,2	Nb^{5+}	1,92	1,6	Cl^{7+}	2,899	3,0
Cd^{2+}	1,115	1,7	Sb^{5+}	2,024	2,1	Mn^{7+}	2,96	2,3
Zn^{2+}	1,149	1,6	Bi^{5+}	2,03	1,9	Ru^{8+}	2,96	2,2
Be^{2+}	1,157	1,5	W^{6+}	2,118	2,1	Rh^{8+}	3,04	2,2
Hg^{2+}	1,174	1,9	As^{5+}	2,147	2,0	Kr^{8+}	3,06	–
Lu^{3+}	1,182	1,2	C^{4+}	2,178	2,5	Pd^{8+}	3,116	2,2
La^{3+}	1,187	1,1	V^{5+}	2,185	1,8	H^+	[3,12]	2,1
Ce^{3+}	1,188	1,05	P^{5+}	2,187	2,1	O^{6+}	3,187	3,5
Ac^{3+}	1,213	1,1	Mo^{6+}	2,22	2,1	Ar^{8+}	3,248	–
Y^{3+}	1,228	1,3	Te^{6+}	2,30	2,1	Fe^{8+}	3,335	–
Sc^{3+}	1,349	1,3	Po^{6+}	2,32	2,0	Co^{8+}	3,48	–
In^{3+}	1,436	1,7	Re^{7+}	2,41	1,9	Ni^{8+}	3,536	–
Al^{3+}	1,446	1,5	Se^{6+}	2,46	2,4	F^{7+}	3,690	4,0
Th^{4+}	1,453	1,3	S^{6+}	2,545	2,5	Ne^{8+}	4,183	–

Table 2. The effective nuclear charges of the non-group valency cations

Cation	Z_{eff}	Cation	Z_{eff}	Cation	Z_{eff}
Tl^+	0,670	Pt^{2+}	1,168	As^{3+}	1,444
Hg^+	0,876	Ag^{2+}	1,257	Ti^{3+}	1,421
In^+	0,652	Cr^{2+}	1,101	Sb^{3+}	1,364
Ga^+	0,664	Ge^{2+}	1,083	Mn^{4+}	1,965
Fe^{2+}	1,091	Rh^{2+}	1,153	V^{4+}	1,879
Co^{2+}	1,120	Ru^{2+}	1,110	C^{3+}	1,8765
Ni^{2+}	1,155	Ti^{2+}	0,999	N^{3+}	1,868
Mn^{2+}	1,072	Fe^{3+}	1,500	Cr^{4+}	1,92
Cu^{2+}	1,222	Mn^{3+}	1,574	Mo^{4+}	1,847
Eu^{2+}	0,909	Ni^{3+}	1,608	Nb^{4+}	1,679
Pb^{2+}	1,051	Co^{3+}	1,570	W^{4+}	1,879
V^{2+}	1,038	V^{3+}	1,468	Mn^{5+}	2,36
Sn^{2+}	1,037	Cr^{3+}	1,509	Mn^{6+}	2,56

Table 3. The extrapolated effective nuclear charges for the neutral atoms, not fully screened by their electrons

Atom	Z_{eff_0}	Atom	Z_{eff_0}	Atom	Z_{eff_0}
Nn^0	0	Ne^0	0,206	Ni^0	0,49
He^0	0,143	Rn^0	0,24	Pd^0	0,51
Ar^0	0,17	Xe^0	0,26	Pt^0	0,59
Kr^0	0,20				

The scope of applications of the Z_{eff} scale may be even broader than that of the so widely used classical electronegativity scale. Not only the acidities of the cores and cations regarded as Lewis' acids, but also their relative "softnesses", explaining their preferences for combining with certain anions, can be expressed quantitatively using the Z_{eff} values. What is more the Z_{eff_v} values can be used for ordering the elements as homoatomic compounds according to the character of the homoepolar bonds. It is also possible to obtain in a simple way a standardized ionicity scale for the heteropolar bonds.

References

[1] WEIZEL, W.: Lehrbuch der theoretischen Physik. Berlin: Springer-Verlag 1950, Bd. II, 1, S. 78.
[2] GÖRLICH, E.: Zeszyty Naukowe Akademii Górniczo-Hutniczej, Kraków, Seria Mat., Fiz., Chem., z. **1** (1969) 87.
[3] PAULING, L.: J. Amer. Chem. Soc. **54** (1932) 3570.
[4] MULLIKEN, R. S.: J. Chem. Phys. **2** (1934) 782.
[5] HAISSINSKY, M.: J. Physique Radium **7** (1946) 7.
[6] PRITCHARD, H. O., and H. A. SKINNER: Chem. Revues **55** (1955) 745.
[7] ALLRED, A. L., and E. G. ROCHOV: J. Inorg. Nucl. Chem. **5** (1958) 264.
[8] LITTLE, E. J., and M. M. JONES: J. Chem. Educ. **37** (1960) 231.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · 270 (1989) 2 · S. 389–400

Zentralinstitut für physikalische Chemie der AdW der DDR und Moskovskij technologičeskij institut piščevoj promyšlennosti Moskau (UdSSR)

Ein mechanistisches Modell der Auflösung von oligomeren Phenolformaldehydharzen in basisch-wäßrigen Medien

Von **L. Pohlmann**[1], **S. Friedrich**[1], **V. M. Starov**[2], **A. Großmann**[1] und **L. Kuhnert**[1]

Mit 3 Abbildungen (Eingegangen am 14. August 1987)

Summary

A mechanistic model for the dissolution kinetics of oligomere phenol-formaldehyde resins of novolake type in basic solutions is proposed. The analytic solution of the stationary problem is obtained and compared with experimental data. The model describes the observed high reaction order against base concentration as well as the extremely strong salt effect of the dissolution rate.

1. Einleitung

Positivphotoresists sind ein unentbehrliches Werkzeug der Mikroelektronik, um mit Hilfe photolithographischer Techniken Halbleiterbauelemente herzustellen.

Weltweit werden heute Positivphotoresists verwendet, die aus oligomeren Phenolharzen vom Novolaktyp als Bindemittel und Chinondiazidderivaten als lichtempfindlicher Komponente bestehen. Qualitativ läßt sich der Wirkungsmechanismus dieser Photoresists folgendermaßen verstehen: Durch Zugabe der hydrophoben Chinondiazide wird die Löslichkeit und damit die Auflösungsgeschwindigkeit (AG) des Bindemittels in basischen Medien stark herabgesetzt. Bei Belichtung erfolgt eine Umwandlung der Chinondiazide in Indencarbonsäuren, die die AG des Bindemittels stark erhöhen, so daß eine bildmäßige Differenzierung zwischen belichteten und unbelichteten Bildteilen erfolgt und nach Behandlung mit einem alkalischen Entwickler ein Reliefbild resultiert.

Die Aufklärung der Lösekinetik des Bindemittels spielt daher eine zentrale Rolle beim Verständnis des Wirkmechanismus von Positivphotoresists. Dazu liegen bereits ausführliche experimentelle Ergebnisse vor [1–4]. Die Modellierung dieser experimentellen Daten befindet sich aber noch ganz am Anfang. Die wenigen bekannten Modelle sind entweder empirischer Art, ohne Mechanismenaufklärung zu involvieren (vgl. [5]), oder sie schlagen zwar mögliche Mechanismen vor, bleiben dabei aber, wie in [1], auf der Ebene der qualitativen Beschreibung stehen, so daß ein quantitativer Vergleich mit dem Experiment nicht möglich ist. Andererseits sind einfache lösekinetische Modellansätze vom Typ des Nernstmodells [6] oder darauf aufbauende andere lineare Modelle [7] nicht in der Lage, die beobachteten Parameterabhängigkeiten bei der Harzauflösung zu erklären. Denn die AG im Bereich der kinetischen Limitierung (und nur dieser ist

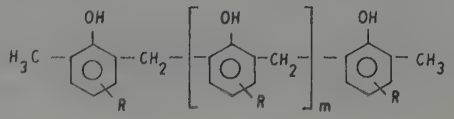
[1] L. Pohlmann, S. Friedrich, A. Grossmann und L. Kuhnert, Zentralinstitut für physikalische Chemie der AdW der DDR, Rudower Chaussee 5, Berlin, DDR-1199.

[2] V. M. Starov, Moskovskij technologičeskij institut piščevoj promyšlennosti, 125080 Moskau, Volokolamskoje Chaussee 11.

technologisch von Interesse) zeigt eine Reaktionsordnung n gegenüber der Basenkonzentration, die bei etwa $n = 3$ liegt. Weiterhin läßt sich die AG durch Zusatz von Neutralsalzen zum Entwickler in einem Maße vergrößern, das weit über den normalen Salzeffekt hinausgeht.

2. Zum Mechanismus der Harzauflösung

Die untersuchten Harze waren Polykondensate eines Phenol-Kresol-Gemisches mit Formaldehyd und besaßen eine mittlere Molmasse von etwa 700 g/mol und einen mittleren Dispersitätsgrad von etwa 1,7. Es handelt sich also um ausgesprochen kurzkettige Oligomere vom Typ



mit $R = H; CH_3$.

Auf Grund der geringen Kettenlänge soll im Folgenden ein Modell auf der Basis der Kinetik niedermolekularer Substanzen aufgebaut werden, da die für Makromoleküle typischen kinetischen Effekte (z. B. Konformationsänderungen, Verknäuelungen) hier nicht zu erwarten sind. Aus verschiedenen experimentellen Untersuchungen (z. B. [1], [8]) folgt, daß in stark basischen Medien die Hydroxylgruppen des festen Harzes an der Grenzfläche zu dissoziieren beginnen und daß die Löslichkeit der Harzmoleküle um so größer wird, je mehr Hydroxylgruppen des Moleküls dissoziiert sind. Weiterhin zeigte sich, daß zur vollständigen Auflösung einer Harzmenge eine Basenmenge erforderlich ist, die weit unter der theoretisch-stöchiometrischen liegt, daß also nur ein Teil der Hydroxylgruppen des Moleküls dissoziiert sein muß, um es leicht löslich zu machen.

Aus diesen Gründen ist folgender Mechanismus der Harzauflösung naheliegend: In einer Kette von Folgereaktionen dissoziieren (im Mittel) n_s Hydroxylgruppen pro Molekül an der Oberfläche des festen Harzes. Das so n_s-fach ionisierte Molekül ist leicht löslich und wird solvatisiert. Die so gelösten Moleküle werden durch Diffusion und Konvektion ins Volumen des gerührten Lösungsmittels gebracht und dort verteilt. Gleichzeitig werden durch analoge Transportprozesse die OH^--Ionen der Base zur Oberfläche gebracht. Von diesen Transportprozessen soll hier abgesehen werden, da sie bei hinreichend starker Durchmischung keine Rolle mehr spielen. Unter diesen Bedingungen haben auch mögliche Folgereaktionen in der Lösung (z. B. Dissoziation weiterer Hydroxylgruppen) keinen Einfluß auf die AG mehr. Letzteres ist aus der Analyse der einzelnen Grenzregime von Auflösungsprozessen (vgl. [7]) leicht zu ersehen.

Solch eine Kaskade von gleichartigen Folgereaktionen führt auf eine natürliche Weise zu hohen Reaktionsordnungen, wenn die einzelnen Kaskadenstufen vorgelagerte Gleichgewichte darstellen. Auf diese Weise ließ sich z. B. die hohe Reaktionsordnung der Auflösung einiger Metalle in Säuren erklären [9].

Zuerst ist aber die Frage zu klären, aus welchen elementaren Reaktionsschritten die Kaskade der Oberflächenreaktionen besteht. Prinzipiell kommen dafür mehrere Wege

in Frage, wie das H-Atom einer Hydroxylgruppe des Harzmoleküls (hier mit AH bezeichnet) reagiert:

$$AH + OH^- \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} A^- + H_2O \tag{M1}$$

oder

$$AH \rightleftharpoons A^- + H^+ \tag{M2}$$

oder schließlich nach einem Ionenaustauschmechanismus (wie er beispielsweise für anorganische polymere Substanzen nachgewiesen werden konnte [10]):

$$AH + Na^+ \rightleftharpoons ANa + H^+. \tag{M3}$$

Zweifellos werden alle aufgeführten Mechanismen auftreten und miteinander konkurrieren. Entscheidend ist aber die Frage, welcher dieser Mechanismen die AG wesentlich bestimmt.

Die Entscheidung zwischen den ersten beiden Mechanismen läßt sich leicht zugunsten von (M1) fällen, da, wie EIGEN et al. bei der Untersuchung sehr schneller Reaktionen zeigen konnten, alle schwachen Säuren (mit $pK_s > 7$) nach dem Hydrolysemechanismus (M1) reagieren [11]. Die Harze haben, wie auch das Phenol, einen pK_s-Wert von etwa 10. Für reines Phenol ist nach [11] $k_1 = 1{,}3 \cdot 10^{10}$ l s^{-1} mol^{-1} und $k_1' = 1{,}4 \cdot 10^6$ s^{-1}.

Die Entscheidung zwischen (M1) und (M3) läßt sich leicht experimentell treffen. Denn die stationäre AG, die man als Lösung der entsprechenden Systeme kinetischer Differentialgleichungen erhält, zeigt in beiden Mechanismen eine signifikant unterschiedliche Reaktionsordnung gegenüber den OH^-- und Na^+-Konzentrationen. Für den Grenzfall schwacher Basenkonzentrationen erhält man folgende Ausdrücke für die AG, als deren Maß der Stoffstrom J gewählt wurde:

$$J_{M1} = \eta A_s K_1 K_2 \ldots K_{n_s} B^{n_s} \tag{1}$$

und

$$J_{M3} = \eta A_s K_1 K_2 \ldots K_{n_s} \left(\frac{NB}{P_w}\right)^{n_s} \tag{2}$$

mit den Bezeichnungen

η effektive Geschwindigkeitskonstante der Solvatation an der Grenzfläche,
A_s Oberflächenkonzentration der reaktiven Harzmoleküle,
$K_i = k_i/k_i'$ Gleichgewichtskonstanten der einzelnen Dissoziationsstufen,
P_w Ionenprodukt des Wassers,
B OH^--Ionenkonzentration,
N Na^+-Ionenkonzentration.

Zur Ableitung dieser Gleichungen sei auf den übernächsten Abschnitt sowie auf [7] verwiesen. Aus den Gl. (1) und (2) läßt sich nun folgendes Entscheidungsexperiment ableiten: Zuerst wird die Reaktionsgeschwindigkeit Reaktionsordnung der AG gegenüber reiner Base (NaOH) bestimmt (n_1), und danach wird sie gegenüber einer Base bestimmt, die durch Neutralsalzzusatz (NaCl) bei konstanter Na^+-Konzentration gehalten wird (n_2). Wenn nun der Mechanismus (M1) vorliegt, so dürfen sich beide Reaktionsordnun-

gen nur wenig (bis auf Änderungen infolge des Ionenstärkeeinflusses) voneinander unterscheiden, während beim Vorliegen von (M3) die Beziehung $n_1 = 2n_2$ gelten muß.

3. Experimentelles

Die Messung der AG erfolgte mit Hilfe eines UV-VIS-SPECORD (Carl Zeiss JENA) bei einer Wellenzahl von $\nu = 37 \cdot 10^3\ \mathrm{cm}^{-1}$, welche dem isosbestischen Punkt der Harzlösung im basischen Medium entspricht. Unter diesen Bedingungen widerspiegelt die Extinktion der Lösung die Menge des schon gelösten Harzes. Es wurden Quarzplättchen von 1 cm^2 Flächeninhalt auf einer Zentrifuge ($U = 6000\ \mathrm{min}^{-1}$) mit Harzlösung beschichtet und anschließend bei 90 °C 30 min lang getrocknet. Die so erhaltene Harzschicht definierter Dicke ($h \approx 1\ \mu\mathrm{m}$) wurde anschließend in die mit Entwicklerlösung (NaOH mit oder ohne Neutralsalzzusatz) gefüllte getemperte (20 °C) und mit einem Rührer versehene 5-cm-UV-Küvette gebracht und dort fixiert. Die graphische Darstellung der gewonnenen lösekinetischen Resultate erfolgte als Funktion des Umsatzgrades α von der Zeit,

$$\alpha(t) = E(t)/E_{max}, \tag{3}$$

wobei $E(t)$ die aktuelle und E_{max} die Extinktion bei vollständiger Ablösung sind. In Abb. 1a sind solche Kurven bei verschiedenen Basenkonzentrationen dargestellt. Zur nachfolgenden Berechnung der Reaktionsordnung n wurde immer der Bereich der maximalen AG verwendet:

$$n = \frac{\mathrm{d}\,(\lg \dot{\alpha}_{max})}{\mathrm{d}\,(\lg [OH^-])} \tag{4}$$

mit

$$\dot{\alpha}_{max} = \left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_{max}.$$

Auf diese Weise wurden auch die Versuchsreihen des o. g. Entscheidungsexperimentes durchgeführt. Dabei wurden folgende Resultate erhalten (Abb. 1b):

$$n_1 = 2{,}7 \pm 0{,}5 \quad (\text{nur NaOH})$$

$$n_2 = 2{,}8 \pm 0{,}3 \quad (Na^+ = \text{const}).$$

Daraus folgt eindeutig eine Entscheidung zugunsten des Hydrolysemechanismus (M1).

Die gemessene Änderungsgeschwindigkeit des Umsatzgrades α ist mit dem theoretisch erhaltenen Stoffstrom der Auflösung J durch folgende Beziehung verknüpft:

$$J = h\varrho_m \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} \tag{5}$$

mit der Dicke der Harzschicht h und der molaren Dichte des festen Harzes ϱ_m.

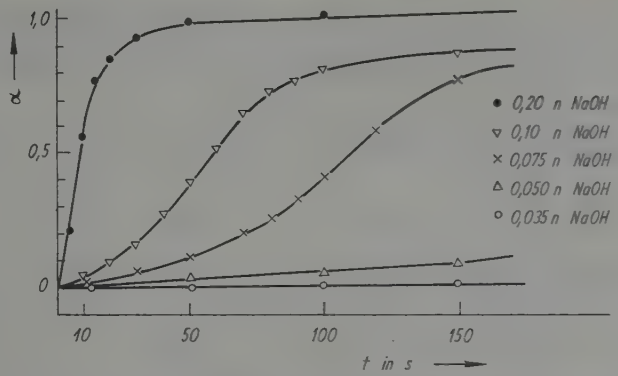


Abb. 1a. Lösekinetik des Phenolharzes in Abhängigkeit von der Basenkonzentration (NaOH), α – Umsatzgrad

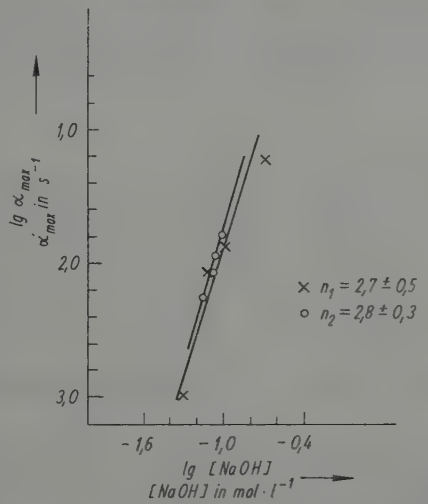


Abb. 1b. Die Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit $J \sim \dot{\alpha}_{max}$ von der Basenkonzentration mit und ohne Konstanthaltung der Na^+-Ionenkonzentration

4. Das Kaskadenmodell der Harzauflösung

Auf der Basis des Mechanismus (M1) soll nun ein Modell der Auflösung von oligomeren Phenolharzen des untersuchten Typs entwickelt werden. Da die Experimente Reaktionsordnungen von etwa $n = 3$ ergaben, müssen der Solvatation mindestens $m = 3$ Reaktionsstufen vom Typ (M1) vorgelagert sein. Es können aber noch mehr sein, da nicht alle Stufen bei den untersuchten Basenkonzentrationen auch vorgelagerte Gleichgewichte bilden müssen. Es gilt also nur

$$n \leqq m \leqq M, \tag{6}$$

wobei M die (mittlere) Anzahl der Hydroxylgruppen pro Molekül ist. Wie sich noch bei der Untersuchung des Ionenstärkeeinflusses zeigen wird, erweist er sich als sinnvoll, die untersuchten Harze mit $m = 4$ Reaktionsstufen zu beschreiben. Das Kaskadenmodell lautet dann:

$$AH_4 + OH^- \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} AH_3^- + H_2O \tag{K1}$$

$$AH_3^- + OH^- \underset{k_2'}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} AH_2^{2-} + H_2O \tag{K2}$$

$$AH_2^{2-} + OH^- \underset{k_3'}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} AH^{3-} + H_2O \tag{K3}$$

$$AH^{3-} + OH^- \underset{k_4'}{\overset{k_4}{\rightleftarrows}} A^{4-} + H_2O \tag{K4}$$

$$A^{4-} \xrightarrow{n} \text{Solvatation}, \tag{K5}$$

wobei A hier den Harzrest nebst den nicht in Erscheinung tretenden restlichen OH-Gruppen darstellen soll. Die kinetischen Gleichungen dieses Mechanismus werden nach den üblichen Regeln aufgestellt und ergeben im Fall der kinetisch limitierten Auflösung:

$$\begin{aligned}
\frac{dA_0}{dt} &= -k_1 A_0 B + k_1' A_1 + \eta A_4, \\
\frac{dA_i}{dt} &= k_i A_{i-1} B - k_i' A_i - k_{i+1} A_i B + k_{i+1}' A_{i+1}, \\
\frac{dA_4}{dt} &= k_4 A_3 B - k_4' A_4 - \eta A_4, \quad i = 1, 2, 3
\end{aligned} \tag{7}$$

mit den Oberflächenkonzentrationen $A_i = [AH_{4-i}^{i-}]$. (Zu den anderen Symbolen siehe Gl. (2).)

Der Stoffstrom J als Maß der AG ist dann nach den Gesetzen der kinetisch limitierten Auflösung (vgl. [7]):

$$J(t) = \eta A_4(t). \tag{8}$$

Da die gemessene maximale Steigung $\dot{\alpha}_{max}$ der lösekinetischen Kurve gerade den stationären Zustand der Auflösung repräsentiert, ist es hinreichend, nur diesen zu ermitteln. Demnach verschwinden die Zeitableitungen in (7), und die Lösung des entstehenden algebraischen Gleichungssystems ergibt mit Gl. (8) schließlich die stationäre AG zu

$$J = \eta A K_1 K_2 K_3 K_4 \frac{B^4}{F_4(B)}, \tag{9}$$

wobei $F_4(B)$ ein Polynom 4. Grades von B ist, das sich unter der zusätzlichen Annahme

$$\eta \ll k_i' \tag{10}$$

stark vereinfacht zu:

$$F_4(B) = 1 + K_1B + K_1K_2B^2 + K_1K_2K_3B^3 + K_1K_2K_3K_4B^4. \tag{11}$$

Aus Gl. (11) ist zu ersehen, daß für hinreichend kleine Basenkonzentrationen $F_4(B)$ von B unabhängig wird und deshalb die Reaktionsordnung von J gegenüber der Base maximal $n = 4$ beträgt:

$$J = \eta A_s K_1K_2K_3K_4B^4. \tag{12}$$

Je weiter die Basenkonzentration dann erhöht wird, desto größeres Gewicht erlangen die anderen Terme in (11), und entsprechend sinkt die effektive Reaktionsordnung kontinuierlich bis (im theoretischen Grenzfall) zur nullten Ordnung ab. Physikochemisch bedeutet dies, daß beim Anwachsen der Basenkonzentrationen ein vorgelagertes Gleichgewicht nach dem anderen ausfällt, da die Hinreaktionsgeschwindigkeiten die der Rückreaktionen zu überschreiten beginnen. Da in der Regel $K_1 > K_2 > \ldots > K_M$ gilt, fallen die vorgelagerten Gleichgewichte der ersten Stufen zuerst aus.

In Gl. (9) ist neben der Abhängigkeit von der Basenkonzentration auch die Ionenstärkeabhängigkeit enthalten, da die Gleichgewichtskonstanten K_i von der Ionenstärke

$$I = \tfrac{1}{2}\sum_j C_j z_j^2 \tag{13}$$

abhängen (dabei ist z_j die Ladung des Ions der j-ten Sorte und C_j dessen Konzentration). Dabei ist sofort zu sehen, daß der Mechanismus (M1) von allen hier vorgestellten den größten positiven Salzeffekt bringt, denn nur hier treten Reaktionen zwischen gleichsinnig geladenen Ionen auf, deren Reaktionsgeschwindigkeit bei Vergrößerung der Ionenstärke zunehmen muß. Nach der Brönsted-Gleichung gilt für die Geschwindigkeitskonstante k einer bimolekularen Ionenreaktion A + B → C:

$$k = k^0 \frac{f_A f_B}{f_\neq}, \tag{14}$$

wobei f_A, f_B die Aktivitätskoeffizienten der Ausgangsstoffe und $f_\neq$ der des aktivierten Komplexes (aus der Theorie des Übergangszustandes) sind, k^0 ist die Geschwindigkeitskonstante extrapoliert auf die Ionenstärke Null (vgl. HAMMETT [12]). Nach dem Grenzgesetz von DEBYE und HÜCKEL sind dann Aktivitätskoeffizienten für kleine I folgendermaßen darstellbar:

$$\lg f_i = -\frac{Az_i^2 I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}}$$

mit

$$A = 0{,}4343\,\frac{(2\pi N_{L2})^{1/2} e^3}{(10\,\varepsilon k_B T)^{3/2}} \quad \text{und} \quad b = \left(\frac{8\pi N_{L2} e^2}{100 k_B \varepsilon T}\right)^{1/2} \cdot 10^{-8} a,$$

wobei e die Elektronenladung, N_L die Loschmidtsche Zahl, ε die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, k_B die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur dar-

stellen. Bei 25 °C und Wasser ist $A = 0{,}512$ und $b = 0{,}328a$, wobei a ein mittlerer, effektiver Ionendurchmesser (in Å) ist. An dieser Stelle ist noch zu bemerken, daß die Verwendung individueller Aktivitätskoeffizienten von Ionen hier nur aus formalen Gründen geschieht. Die Frage, ob es physikalisch sinnvoll ist, solche Größen zu definieren (siehe dazu [15] und [16]), wird vom vorliegenden Modell nicht entschieden, da auch hier nur Produkte von mehreren Aktivitätskoeffizienten der experimentellen Prüfung unterliegen. Unter Verwendung der obigen Beziehung folgt dann aus Gl. (14)

$$\lg k = \lg k^0 + \frac{2Az_A z_B I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}}. \tag{15}$$

Bei höheren Ionenstärken treten erhebliche Abweichungen von dieser Gleichung auf. Diese lassen sich aber in der Regel, vor allem wenn die Ionenstärke hauptsächlich durch 1-1-Elektrolyten verursacht ist, halbempirisch durch Hinzufügen eines in I linearen Terms zu Gl. (15) erfassen,

$$\lg k = \lg k^0 + \frac{2Az_A z_B I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + CI, \tag{16}$$

wobei b und C jetzt Anpassungsparameter sind (vgl. [12, 13, 17]). Außerdem ist noch zu prüfen, ob die empirisch gefundene Olson-Simonson-Regel, nach welcher bei Reaktionen zwischen gleichsinnig geladenen Ionen nur die (hier positiv geladenen) Gegenionen in der Lösung einen Einfluß haben, also anstatt I nur

$$I^+ = \sum_j C_j z_j^2 \quad \text{für alle } z_j > 0 \tag{17}$$

berücksichtigt werden muß, hier anwendbar ist. Für 1-1-Elektrolyten ergibt dies keine Änderung (d. h. $I = I^+$), aber bei anderen Elektrolyten ist der Einfluß wesentlich. Die oben beschriebenen Experimente sprechen zugunsten dieser Regel, da die experimentellen Daten, die in Abb. 2 unter Verwendung von Gl. (17) aufgetragen wurden, im anderen Fall (für Na_3PO_4 als Zusatz) sonst völlig nach rechts (im Vergleich zum NaCl-Zusatz) verschoben gewesen wären, was physikalisch ohne Sinn wäre. Die in Abb. 2 dargestellten Kurven mit einem ausgeprägten Extremum sind für die Dissoziation sehr schwacher Säuren (siehe das Beispiel Dinitrophenol bei KORTÜM [13]) charakteristisch. Das untersuchte Phenolharz ist ebenfalls eine schwache Säure, deren Auflösungsgeschwindigkeit nach dem Kaskadenmechanismus direkt von den Dissoziationsgraden der einzelnen Reaktionsstufen abhängt.

Mit Hilfe von Gl. (16) läßt sich die Ionenstärkeabhängigkeit der AG ermitteln. Wenn man davon ausgeht, daß im Bereich der im Experiment angewandten Basenkonzentrationen nur noch die drei letzten Stufen des Kaskadenmodells vorgelagerte Gleichgewichte bilden (denn so ergibt sich die experimentell gefundene Reaktionsordnung $n = 3$), so folgt aus der Anwendung von Gl. (16) auf Gl. (9):

$$\lg \frac{J}{J^0} = \lg \frac{K_2 K_3 K_4}{K_2^0 K_3^0 K_4^0} = \frac{2A(z_2 + z_3 + z_4) z_B \sqrt{I^+}}{1 + b\sqrt{I^+}} + 3C^* I^+. \tag{18}$$

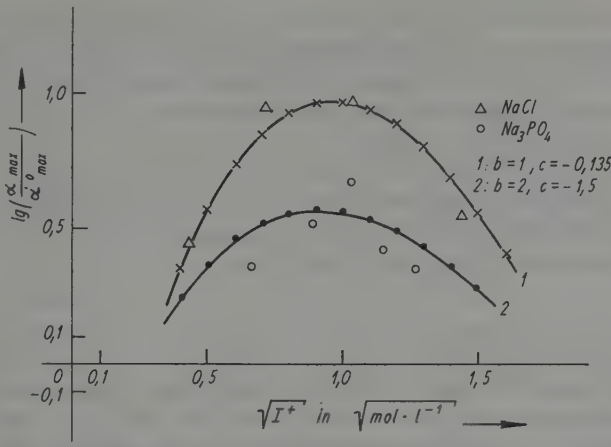


Abb. 2. Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit $J \sim \dot{\alpha}_{max}$ von der Ionenstärke I^+ der Lösung bei NaOH = 0,075 n und verschiedenen Neutralsalzen im Vergleich zur Theorie [Gl. (18)]

Dabei wurde vereinfachend angenommen, daß b für alle drei Stufen gleich groß ist (das ist legitim, da b hier nur ein Anpassungsparameter ist) und daß sich entsprechend C^* bestimmt: $3C^* = C_2 + C_3 + C_4$. Die Gl. (18) hat so die gleiche Form wie Gl. (16), aber mit dem entscheidenden Unterschied, daß die rechte Seite von (18) ein Vielfaches der rechten Seite von (16) darstellt, was besonders im Grenzfall $I^+ \to 0$ deutlich wird,

$$\lg \frac{J}{J^0} = 2A(z_2 + z_3 + z_4)\, z_B \sqrt{I^+} = 6\left(2A\sqrt{I^+}\right), \tag{18a}$$

d. h., der (logarithmische) Salzeffekt ist hier im Vergleich zu einfachen bimolekularen Reaktionen mit $z_A = z_B = 1$ um den Faktor 6 größer. Das bedeutet bei $I^+ = 1$ eine 10^5-fache Vergrößerung des Ionenstärkeeinflusses auf die AG!

Die Gl. (18) läßt sich, wie in Abb. 2 zu sehen ist, an die experimentellen Daten anpassen. Hier wird auch sichtbar, daß das Kaskadenmodell gerade vier Reaktionsstufen haben muß, um die experimentellen Abhängigkeiten richtig wiederzugeben: bei nur drei Stufen wäre der anfängliche Anstieg laut Gl. (18a) nur 3 statt 6, und bei fünf Stufen wäre er schon 9 statt 6. Da diese Unterschiede so signifikant groß sind, läßt sich trotz der erheblichen Meßfehler die Entscheidung zugunsten von $m = 4$ Stufen fällen. Die in Abb. 2 angewandten Anpassungsparameter entsprechen größenordnungsmäßig den üblichen Werten (vgl. [17]).

Nachdem auf diese Weise die extrem starke Ionenstärkeabhängigkeit der Geschwindigkeit der Harzauflösung durch das Kaskadenmodell erklärt werden konnte, soll das gleiche für die Abhängigkeit der AG von der Basenkonzentration durchgeführt werden. Dafür ist es sinnvoll, die Gl. (9) unter Berücksichtigung von Gl. (5) umzuschreiben,

$$\lg \dot{\alpha}_{max} = \beta + \lg\left(K_1 K_2 K_3 K_4 \frac{B^4}{F_4(B)}\right), \tag{19}$$

wobei die hier verwendeten Einheiten $[t] = \mathrm{s}$, $[C] = \mathrm{mol\,l^{-1}}$ und $[l] = \mathrm{m}$ sind, und die vier Gleichgewichtskonstanten auf zwei Parameter (näherungsweise) zu reduzieren. Denn da sich nach [11] die K_i von Säuren mit mehreren Dissoziationsstufen nur um einen Faktor unterscheiden, der nur in engen Grenzen variiert,

$$K_{i+1}^0 = \alpha_i K_i^0 \quad \text{mit etwa} \quad 0{,}2 \leqq \alpha_i \leqq 0{,}5, \tag{20}$$

so lassen sich alle K_i näherungsweise durch K_1 und $\alpha_i \approx \alpha$ darstellen. Dementsprechend läßt sich die experimentelle Basenkonzentrationsabhängigkeit durch die Parameter $\alpha = 0{,}2$, $K_1 = 20$ und $\beta = 0$ anpassen (Abb. 3). Da

$$\beta = \lg \frac{\eta A_s}{h \varrho_m}$$

ist, läßt sich daraus die Größe von η abschätzen und zeigen, daß die am Anfang vorausgesetzte Ungleichung (10) gut erfüllt ist: bei $A_0 \sim 10^{-6}\ \mathrm{mol\,dm^{-2}}$, $\varrho_m \sim 1\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}$, $h \sim 10^{-6}\ \mathrm{m}$ beträgt $\eta \sim 10^1\ \mathrm{s^{-1}}$; k_i aber ist nach [11] etwa $k_i' \sim 10^6\ \mathrm{s^{-1}}$. Bei der Anwendung von Gl. (19) wurden die Konstanten K_2, K_3, K_4 auf die konstante Ionenstärke $I^+ = 0{,}2\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$, die während des Experimentes durch NaCl-Zusatz aufrechterhalten wurde, laut Abb. 2 umgerechnet, da (20) ja nur für $I^+ = 0$ gilt. Der Anstieg der Kurve (d. h. die Reaktionsordnung) auf Abb. 3 entsprechend der Gl. (19) ist am Anfang $n = 3{,}1$ und fällt dann im untersuchten Konzentrationsbereich bis zu $n = 2{,}1$ ab.

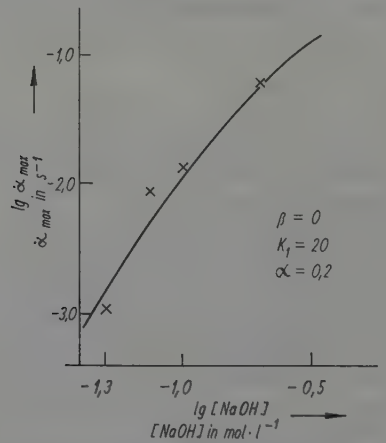


Abb. 3. Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit $J \sim \dot{\alpha}_{max}$ von der Basenkonzentration (NaOH) bei konstanter Ionenstärke im Vergleich zur theoretischen Kurve [Gl. (19)]

5. Diskussion der Ergebnisse

Das in der Arbeit vorgestellte Kaskadenmodell für die Auflösung der genannten Phenolharze ist in der Lage, die experimentellen Daten, so die hohe Reaktionsordnung der

Auflösungsgeschwindigkeit gegenüber der Basenkonzentration und den extrem starken Salzeffekt, mechanistisch zu erklären und quantitativ wiederzugeben (im Rahmen der Meßfehler). Die Übereinstimmung ist für solch ein stark vereinfachtes Modell, wie es das Kaskadenmodell darstellt, sehr gut. Genauere Modelle, die noch die Molmassenverteilung der Harze und eine abgestufte Löslichkeit der einzelnen Dissoziationsstufen der Harzmoleküle berücksichtigen müßten, können aber das Kaskadenmodell zum Ausgangspunkt der Modellierung nehmen, da es einige prinzipielle Aussagen zum Grundmechanismus der Phenolharzauflösung zu liefern vermag. Für weitere Modellverbesserungen ist noch zu bemerken, daß die hier durchgeführte Anwendung homogenkinetischer Gesetzmäßigkeiten auf heterogenkinetische Gegebenheiten eine starke Vereinfachung darstellt, die aber im vorliegenden Modell durch die empirische Parametrisierung kompensiert werden konnte. Eine mehr mikroskopische Beschreibung könnte von einer Modifikation der Theorie diffusionskontrollierter Reaktionen (vgl. [11, 14]) ausgehen. Denn schon die Anwendung der entsprechenden homogenkinetischen Theorie auf das Kaskadenmodell führt zu den gleichen funktionalen Abhängigkeiten von der Ionenstärke wie die Theorie des Übergangszustandes, die hier angewandt wurde. Das ist um so bemerkenswerter, da die Gültigkeitsgrenzen beider Theorien nicht identisch sind.

Danksagung

Wir möchten Herrn Prof. N. V. Curajev (Inst. phys. Chem. d. AdW d. UdSSR, Moskau) für seine Hilfe und Gastfreundschaft, die er einem der Autoren (L. P.) gewährte, danken. Wir danken auch den Mitarbeitern der Fotochemischen Werke Berlin-Köpenick für die Bereitstellung der Phenolharze und wertvolle Hinweise sowie Frau Dr. A. Merkel für ihre Beratung in Fragen der Theorie des Übergangszustandes. Herrn Prof. W. Ebeling danken wir für seine hilfreichen Hinweise, die die Anwendung der Theorie starker Elektrolyte betrafen.

Schrifttum

[1] Paramonov, A. I., Ju. M. Prochockij und B. V. Malin: Žur. naučnoj i prikladnoj fotografii i kinematografii **20** (1975) 353.
[2] Dill, F. H., W. P. Hornberger, P. S. Hange und J. M. Shaw: IEEE Trans. El. Dev. **ED22** (1975) 445.
[3] Friedrich, S., A. Grossmann und L. Kuhnert: II. Symp. Phys. Grundlagen der Bauelemententechnologie d. Mikroelektronik, Frankfurt/Oder, 1982.
[4] Friedrich, S., A. Grossmann, L. Kuhnert und L. Pohlmann: 1. Tagung Polymere f. Elektrotech./Elektronik, Berlin 1985.
[5] Kim, D. J., W. G. Oldham und A. R. Neureuther: IEEE Trans. El. Dev. **ED31** (1984) 1730.
[6] Nernst, W.: Z. phys. Chemie **47** (1904) 52.
[7] Pohlmann, L., A. Grossmann und L. Kuhnert: Z. phys. Chemie, Leipzig **266** (1985) 369, **268** (1987) 113.
[8] Bockris, J., und B. E. Conway: Modern Aspects of Elektrochemistry, London 1969.
[9] Centnerszwer, M.: Z. phys. Chemie (A) **141** (1929) 297.
[10] Grossmann, A.: Polyphosphate als Ionenaustauscher. Berlin: Dissertation Humboldt-Univers. 1959.
[11] Eigen, M., W. Kruse, G. Maass und L. Demaeyer: Progr. React. Kin. **2** (1964) 185.

[12] Hammett, L. P.: Physikalische organische Chemie, Weinheim 1973.
[13] Kortüm, G.: Lehrbuch der Elektrochemie, Weinheim 1966.
[14] Noyes, R. M.: Progr. React. Kin. **1** (1961) 129.
[15] Radeglia, R.: Z. phys. Chemie, Leipzig **259** (1978) 575.
[16] Ebeling, W., und K. Scherwinski: Z. phys. Chemie, Leipzig **264** (1983) Nr. 1.
[17] Harned, H. S., und B. B. Owen: The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions. 3rd ed., New York, 1958.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · 270 (1989) 2 · S. 401–411

Department of Organic Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Czechoslovakia

Investigation of Dynamical Behavior of Catalytic Reactors with Catalyst Deactivation by Singular Perturbation Method

By **M. Barto** and **I. Hyánek**[1]

With 10 Figures and 3 Tables

(Received 27th October 1986; in rev. version 30th March 1987)

Zusammenfassung

In der Mitteilung wurde einer der möglichen Zugänge zur Untersuchung der katalytischen Reaktoren mit den Deaktivierungen des Katalysators entworfen und bei der Analyse des Modells der Kaskade zweier kontinuierlicher Rührkesselreaktoren mit der katalytischen Reaktion und der Deaktivierung des Katalysators angewendet. Mit Hilfe der Singular-Perturbation-Methode wurden die Besonderheiten des dynamischen Verhaltens des zweiten Reaktors untersucht, vier Typen der Übergangsregime festgestellt und der Einfluß des Verhältnisses von Reaktorvolumina auf die Werte der Rotationszahl ermittelt. Ein Programm wurde für die dynamische Simulation der Modellgleichungen im quasi-stationären Zustand mit der Anwendung der Lam-Methode ausgearbeitet.

Introduction

General feature of catalytic systems is a presence of various physical, physicochemical and chemical processes which act in parallel. Rates of these processes are of different order of magnitude. The catalytic reaction (in which elementary steps of adsorption, desorption and surface reaction are involved) is the fastest one. Mass and heat transport which depends on properties of catalyst and the reaction mixture flow through the reactor are relatively slow compared with the reaction but much faster than changes of catalyst activity. The activity changes are due to blockage and/or freeing of active sites by molecules of impurities present in the feed stream or reactant species.

The activity changes may lead to the fast transitions between steady states ignition, extinction or abrupt changes in temperature. These phenomena are in most cases mainly undesirable.

The singular perturbation method is a powerful tool for investigating the behavior of systems where several steps of different rates occur. A number of papers concerning this method and its application to a mathematical modelling of processes in various fields have appeared—e.g. in physiology [1], in combustion theory [2, 3] and mechanics [4]. KAPILA et al. in their paper [5] derived expressions for evaluation of temperature profiles within the adiabatic catalyst pellet in steady state in the situation that multiple steady states were possible. The expressions were valid for various parts of solution branches. In the paper [6] KAPILA analysed the dynamics of reaction ignition in the adiabatic catalyst pellet and its transition into the steady state in detail. Authors employed the method of asymptotical expansion of Arrhenius term in both of these papers.

The expansion was done under the assumption of large value of activation energy

[1] M. BARTO and I. HYÁNEK, Department of Organic Technology, Slovak Technical University, Radlinskeho 9, CS-81237 Bratislava, Czechoslovakia.

Frank-Kameneckij approximation and the presence of two processes with rates of different order of magnitude was supposed. In the paper [7] Kapila studied adiabatic stirred system in which chemical reaction with slowly alternating reaction rate takes place due to deactivation process, e.g. He again employed the asymptotical expansion of Arrhenius term and derived expressions for evaluation of temperature in the course of time. This analysis included also a jump-like transition between steady states which occurs in the case of multiplicity of steady states.

Chang and Aluko [8, 9] investigated the origin of the relaxation oscillations in isothermal continous stirred tank reactor CSTR in which catalytic reaction takes place on catalyst surface and active sites are blocked by adsorption of inert. They showed that the presence of 3 processes of different catalytic reaction on the catalyst surface, reaction mixture flow through the reactor and activity changes can give rise to the multi-peak oscillations. Unlike Kapila they made use of the quasi-steady state assumption in two times scales—this approach is an adoption of the first order approximation of the solution by means of the singular perturbation method.

The assumption of quasi-steady state was also adopted by Weng et al. [10] and Markoś [11] for the simulation of the course of irreversible deactivation of the catalyst in tubular reactor.

The goal of the present paper is to derive effective algorithms for investigating of dynamical behavior of catalytic CSTRs with catalyst deactivation (or activity changes) by adopting singular perturbation method. The first order approximation has been used in analyzing the mathematical models of these systems and the whole process has been "cut" into several time scales and in each of them the dynamics has been observed separately. Global system behavior can be predicted and the parameter space investigated on the basis of stability and geometric properties of the solution in these time scales. Lam's method has been adopted for the simulation of these stiff systems which have not exhibited alternations of slow and fast processes, i.e. those which have been in quasi-steady state. The direct integration of transformed equations has been then possible.

Systems with Small Parameter

Balance equations and their dimensionless forms for the system of two pseudo-homogeneous CSTRs in series in which catalytic reaction and reversible catalyst deactivation take place are presented in [13]. Generally for the i-th reactor in series holds in dimensionless form:

$$\frac{\tau_R}{\tau_S}\frac{\mathrm{d}Y_{Ai}}{\mathrm{d}\tau} = Y_{Ai-1} - (1+q)\,Y_{Ai} + qY_{Ai+1} - \frac{\tau_R}{\tau_r}M\dot{\Xi}\Phi_i, \tag{1}$$

$$\frac{\tau_R}{\tau_S}\frac{\mathrm{d}Y_{Ji}}{\mathrm{d}\tau} = Y_{Ji-1} - (1+q)\,Y_{Ji} + qY_{Ji+1} + \varepsilon L\left(\dot{\Phi}^+ - \frac{\tau_S}{\tau_d}\dot{\Phi}^-\right), \tag{2}$$

$$\frac{\tau_R}{\tau_S}\frac{\mathrm{d}\theta_i}{\mathrm{d}\tau} = \theta_{i-1} - (1+q+F)\,\theta_i + q\theta_{i+1} + F\theta_c + \frac{\tau_R}{\tau_r}M\dot{\Xi}\Phi_i, \tag{3}$$

$$\frac{\mathrm{d}\Phi_i}{\mathrm{d}\tau} = -\dot{\Phi}^+ - \frac{\tau_S}{\tau_d}\dot{\Phi}^-. \tag{4}$$

Four different characteristic times appear in eqs. (1)–(4). They are determined by rates of various processes and are defined as:

$$\tau_j = \frac{n_c}{\dot{\xi}_j^0}$$

where n_c is total concentration of active sites on the catalyst surface and $\dot{\xi}_j^0$ is the process rate under the inlet conditions. Characteristic time τ_S represents slow, reversible or irreversible changes in catalyst activity due to buffering or poisoning of active sites of the catalyst. The value of τ_S is of the range of 10^4–10^7 s. Time τ_R is the reactor residence time and its value is of order 0.1–10^3 s. Characteristic time τ_r is given by catalytic reaction rate and is of order 10^{-2}–10^{-6} s. Characteristic time τ_d is given by the rate of impurity or reactant species desorption from blocked active sites and its value is of order 10^4–10^6 s. Characteristic times τ_R and τ_S are of the importance here because the time derivatives of variables are multiplied by their ratio $\varepsilon = \frac{\tau_R}{\tau_S}$. From previous follows that the parameter ε can be considered to be a small parameter $0 < \varepsilon \ll 1$. This fact has been used in subsequent analysis, where it has been taken as a perturbation parameter. Original system (1)–(4) has been divided into two sets:

a) set of fast equations (1)–(3),
b) set of slow equations (4).

Analysis of Mathematical Model

The analysis of the model equations is based on the first order approximation of the solution employing the singular perturbation method. Mathematical justification of this method secures Tichonov's [18, 19] and Anosov's [20] theorems and the method's essential point is in the transformation of system of ordinary differential equations (ODE):

$$\varepsilon \dot{X} = f(X, \Phi), \tag{5}$$

$$\dot{\Phi} = g(X, \Phi) \tag{6}$$

into the system of ODE (slow equations) and nonlinear algebraic equations (fast equations):

$$f(X, \Phi) = 0, \tag{7}$$

$$\dot{\Phi} = g(X, \Phi). \tag{8}$$

This technique enables so called quasi-stationary view on the system—the fast processes are in stationary state and only slow change in catalyst activity in the scale of τ_S introduces dynamics to the system. The type of dynamical behavior may be estimated by means of studying of properties of eq. (7) which create manifold Γ in the phase space and considering the intersections of Γ with manifold Σ, given by

$$g(X, \Phi) = 0. \tag{9}$$

These intersections represent steady states of the system (5), (6). This view is justified only in certain regions of the phase space and eqs. (7), (8) approximate the solution of eqs. (5), (6) with the error of order $0(\varepsilon)$. In the domains where the dynamics is controlled by fast equations it is necessary to investigate the system in the time scale of residence time.

The problem of studying the dynamical behavior of systems which consist of several CSTRs in fact leads in several cases to the problem of coupled oscillators. Assuming that there is no backmixing, $q = 0$, the first reactor of the series is independent of the others, while each next is influenced by preceeding one. In order to simplify the analysis we assume that the series of the reactors consists of two reactors and that $q = 0$. Then eqs. (7), (8) are of the form:

$$f_1(X_1, \Phi_1) = 0, \tag{10}$$

$$f_2(X_2, \Phi_2, X_1) = 0, \tag{11}$$

$$\Phi_1 = g_1(X_1, \Phi_1), \tag{12}$$

$$\Phi_2 = g_2(X_2, \Phi_2). \tag{13}$$

Let the first reactor operate in quasi-stationary state [i.e. eq. (10) is valid]. Then the inlet to the second reactor is uniquely determined by temperature θ_1. It significantly affects the qualitative properties of manifold Γ_2, given by eq. (12)—Figs. 4–6. The dynamics of the second reactor differs from that of the first reactor, because Γ_2 is not stationary but it changes as Γ_1 changes. Since the first reactor can work in quasi-stationary mode or in transient mode, the manifold Γ_2 has the same features. If the first reactor operates in quasi-stationary state then a change in Γ_1 does not bring about any new qualitative properties of Γ_2. It results from the ability of the second reactor to follow these changes in quasi-stationary state. It is shown in Fig. 1 that if in the first reactor an abrupt change takes place, Γ_2 changes its form in the scale of residence time τ_R. After elapsing of the relaxation time the fast equations of the second reactor reach new quasi-stationary state which is determined by the state of the first reactor—the manifold Γ_2'. If the first reactor operates in the oscillating mode then the second reactor is periodically perturbed and the problem of reactor synchronization arises. According to the

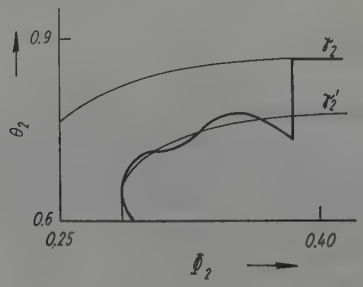


Fig. 1. Step jump perturbation Γ_2
(corr.: Figs. 1–6 $\gamma_2 = \Gamma_2, \gamma_2' = \Gamma_2', \gamma_2^1 = \Gamma_2^1, \gamma_2^2 = \Gamma_2^2, \gamma_2^3 = \Gamma_2^3, \gamma_2^4 = \Gamma_2^4$)

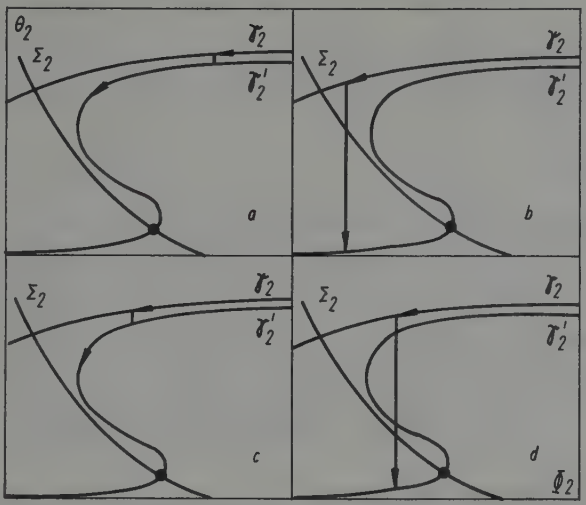


Fig. 2a–2d. Qualitative different types of transient regimes in the second reactor

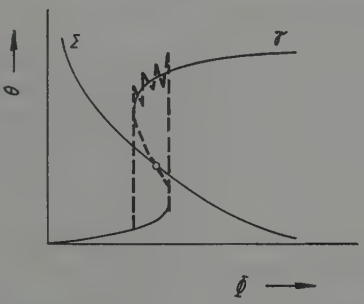


Fig. 3

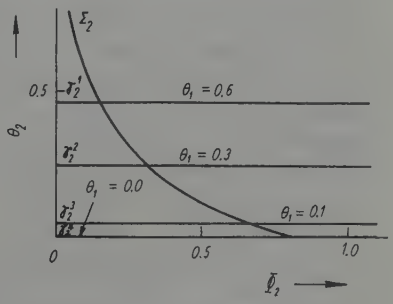


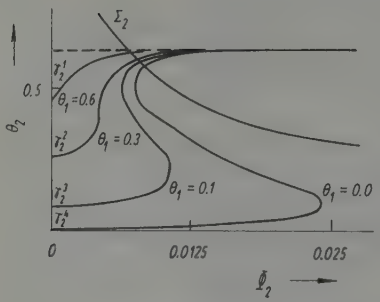
Fig. 4

Fig. 3. Arising of multi-peak oscillations

Fig. 4. Dependence of Γ_2 geometry and position of intersection of Γ_2 and Σ_2 on temperature θ_1 for parameter values from data set I and reactor volumes ratio $r = 0.01$

parameter values and phase coupling of the reactors one can observe several qualitatively different transitions taking place in the second reactor—Fig. 2:

1. Perturbation occurs in front of the region of multiple steady states of Γ_2 (Fig. 2a). In this case the transition through plane Σ_2, given by equation $g_2 = 0$ does not occur and the sign of $\frac{d\Phi_2}{d\tau}$ remains unchanged.
2. Perturbation is in the region of multiple steady states Figs. 2c, 2d. In this case 2 different kinds of jumps may occur in dependence on initial conditions. The jumps to upper or lower branch of Γ_2 are possible according to the character of phase space.



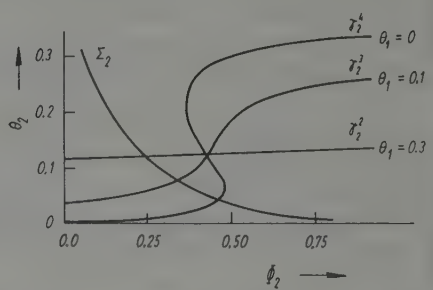


Fig. 5. Dependence of Γ_2 geometry and position of intersection of Γ_2 and Σ_2 on temperature θ_1 for parameter values from data set I and reactor volumes ratio $r = 2$

Fig. 6. Dependence of Γ_2 geometry and position of intersection of Γ_2 and Σ_2 on temperature θ_1 for parameter values from data set II and reactor volumes ratio $r = 1$

3. Perturbation is beyond the region of multiple steady states Fig. 2b. This is an unambigous jump to the lower branch with the change of $\dfrac{d\Phi_2}{d\tau}$ sign.

It can be seen that perturbations lead to the jump-like transition in state variables and the type of the response depends on the phase in which is the system. However an abrupt transition can occur even if no external perturbation effects—if trajectory crosses through the limit point of the manifold Γ_2. These jumps increase the rotational number as will be discussed below.

Determination of the Type of Dynamical Behavior

As it was mentioned, the type of dynamical behavior of studied system may be estimated by examining geometric and stability properties of manifold Γ and intersections of Γ and Σ manifolds. Stability properties are obtained by determining linear stability, i.e. by determination of eigenvalues of Jacobi matrices of systems (7) or (7), (8) in steady states. Generally, if all eigenvalues have negative real parts then trajectories are confined to the ε-neighbourhood of the manifold with eqs. (8) playing the role of a driving equation in the first case. At the limit points of the trajectory leaves ε-neighbourhood of and lands on its stable part. This gives rise to the relaxation oscillations or jump phenomena. Moreover, if a Hopf bifurcation point lies on the manifold, multi-peak oscillations may arise (Fig. 3). They consist of fast harmonic oscillations of the period $0(\tau_R)$ and slow relaxation oscillations of the period $0(\tau_S)$. From this results that the second reactor can be perturbed in two different ways. We shall consider perturbation by single-peak and multi-peak oscillations of various amplitudes and periods in subsequent analysis. Both these cases have been taken into account.

Algorithms and Results

Preceding analysis and results are independent of the form of kinetic relations and so we have chosen this kinetic scheme for numerical investigation:

$$A + B + K \rightarrow P + K$$

$$J + K \leftrightarrow JK$$

where A is a key component, B the second component which is in large excess (oxygen in CO oxidation by air, e.g.), P product, J impurity or reactant species, K active site and JK blocked active site. It is described by the following dimensionless rate equations:

$$\dot{\Xi} = Y_A \exp\left(\frac{\alpha_R \beta\theta}{1+\beta\theta}\right), \tag{14}$$

$$\dot{\Phi} = -\Phi Y_J \exp\left(\frac{\alpha_D^+ \beta\theta}{1+\beta\theta}\right) + \mu(l-\Phi)\exp\left(\frac{\alpha_D^- \beta\theta}{1+\beta\theta}\right). \tag{15}$$

In order to map a parameter space we have developed RELAX6 algorithm which is capable of determining the shape and stability of the Γ_2 manifold and finding its intersections with the manifold Σ_2, i.e. steady states of eqs. (12), (13) for various values θ_1. Algorithm further contains the evaluation of limit points of Γ_2 which enables to distinguish regions of various dynamics–domains of quasi-stationary and transient behavior. Though by means of the singular perturbation method we have been able to map the parameter space, the detailed time series of the state variables for exact estimation of rotational numbers could be only obtained by numerical integration of model equations (1)–(4) employing any integration method designed for stiff system [15]. Therefore in the next step we simulated the system for the parameter values at which singular perturbation method has predicted a periodical solution or changes of rotational number to occur. Parameter values used for calculations are summarized in Tab. 1.

The elements of data set I are from the region of periodical behavior of the first reactor if single-peak oscillations occur, while those from data set II represent the region of multi-peak oscillations.

We have analysed the system of two CSTRs in series for given data sets I and II. The dependence of shapes of manifolds Γ_2 and positions of their intersections with the plane Σ_2 on the value of θ_1 for the data set I and various values of reactor volumes ratio r are in Figs. 4, 5 and for data set II in Fig. 6. The manifolds Γ_2 have practically the same tangent for all values of θ_1 in the case of low values of r. The situation for $r = 0.01$ is

Table 1. Parameter values used for calculations

Parameter	β	α_R	α_D^+	α_D^-	μ	F	$\varkappa$	ε	Da
Set I	0.85	15	11	1	3	0.1	1	0.001	0.08
Set II	3	10	7	1	5	2	1	0.001	0.08

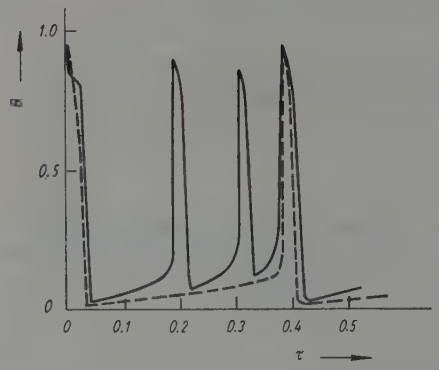


Fig. 7

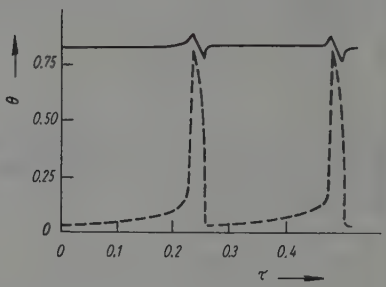


Fig. 8

Fig. 7. Time dependence of θ_1, θ_2 when second reactor perturbed by single-peak oscillations, $r = 1.25$ (θ_1 – – – –, θ_2 ——)

Fig. 8. Time dependence of θ_1, θ_2 when second reactor perturbed by single-peak oscillations, $r = 8$ (θ_1 – – – –, θ_2 ——)

depicted in Fig. 4. The dynamics of the second reactor is very similar to those of the first reactor. As the value of r is increased Γ_2 assumes S-shape for certain values of θ_1 (Figs. 5, 6). Since the lower branch of the Γ_2 manifold contains points of higher temperatures than the manifold Γ_1 does, the process if impurity adsorption is faster in the second reactor and thus the second reactor reaches the limit point sooner and then the jump transition to the upper stable quasi-stationary state follows. System is confined to it as far as the next limit is reached and then after fast transition to the lower branch the cycle is established while the first reactor remains on the lower branch—Fig. 7. The synchronization of reactor oscillations 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4 occur. The results are in the Tab. 2. As r increases further the intersection of the manifold Γ_2 and the plane Σ_2 changes its position from the middle branch to the upper one. At the large values of r, $r \geqq 3$, it can be seen that the second reactor operates in the neighbourhood of this steady state from which is the system periodically perturbed (Fig. 8, $r = 8$).

Table 2. Rotational numbers as function of reactor volumes ratio r for the data set I

Reactor volumes ratio r	0.1	0.5	0.75	1	1.25	1.5	1.75	3	10
Rotational number	1 : 1	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 3	1 : 4	1 : 2	1 : 1	1 : 1

Table 3. Rotational numbers as function of reactor volumes ratio r for the data set II

Reactor volume ratio r	0.1	0.5	1	1.25	2	5
Rotational number	4 : 4	4 : 4	4 : 8	4 : 11	4 : 4	4 : 4

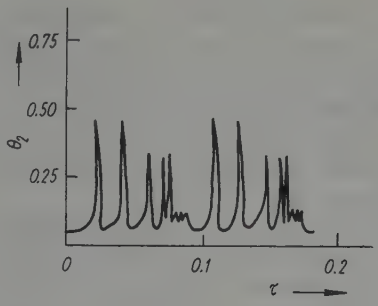


Fig. 9

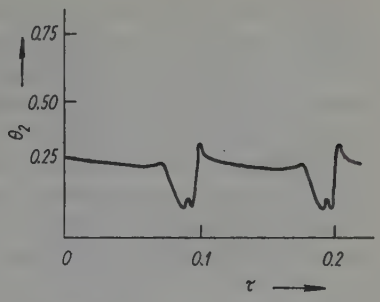


Fig. 10

Fig. 9. Time dependence of θ_2 when second reactor perturbed by multi-peak oscillations, $r = 1$

Fig. 10. Time dependence of θ_2 when second reactor perturbed by multi-peak oscillations, $r = 5$

In the case of multi-peak perturbation the patterns of dynamical behavior of the second reactor are analogical although for reactor volumes ratios close to unity complicated synchronization with higher rotational numbers takes place (Tab. 3, Fig. 9 for $r = 1$). Upon further increase in r the decrease in value of rotational number takes place (Fig. 10, $r = 5$).

Dynamical Simulation of Systems under Quasi-Steady State Assumption

In earlier analysis we have divided the solution of the system (5), (6) into quasi-steady and transition parts. We have studied its dynamical behavior by means of singular perturbation method and the first order approximation of the exact solution. Generally for obtaining time dependences we have had to use algorithms designed for stiff equations systems. However there are situations when the dynamics of the system is controlled by only slow equations. Then the quasi-steady state solution can be obtained by solving eqs. (7), (8), i.e. the system of ordinary differential equations with algebraic constraints. This approach has been adopted by Markoš [11], who has used the fact that deactivation has been very little affected by temperature in his experiments. He has divided the model equations into two independent groups

- rate equation of deactivation and catalyst poison balance,
- key component and enthalpy balance.

An iteration technique has been employed for key component concentration and temperature evaluation in each integration step made for catalyst activity evaluation. This method cannot be used generally, mainly in the case when all balance equations are related to each other.

It has turned out to be advantageous to transform the system of eqs. (5), (6) to the system of ODE which are not stiff yet on the basis of the first order approximation. Consequently these can be integrated numerically by simple integration technique (Euler method, e.g.). Disadvantage of this transformation is that is it not valid at the regions of transient dynamical behavior, i.e. trajectory is no longer described by the first order approximation. Methods of these transformations have been proposed by Lam [12], Clasen et al. [16], Bélair and Holmes [17].

We have adopted Lam's method for model eqs. (1)–(4) and we have been enabled to compute the phase trajectories, when they were confined to manifold, i.e. when the assumption of quasi-steady state was valid. Transformed model equations have been integrated by 2nd order Runge-Kutte method with time steps $10^{-4}\,\tau_S$–$10^{-3}\,\tau_S$. Inspite of smallness of time step the integration has been relatively fast as the used integration method is elementary and it does not require many evaluations of right-hand sides of the equations. Computing time was about 10 times less then those required by the algorithm STIFF3 which was been used for integration of original balance equations. There are two reasons for using Lam's transformation:

- no iteration technique is required,
- the computation is considerably fast.

Is seems that this transformation is the most advantageous way for obtaining time dependences of state variables of deactivated catalytic reactors in the case when no limit points or Hopf bifurcation points on the I' manifold occur.

Discussion

Singular perturbation method in contrary to "classical" approaches used for study of dynamical behavior enables global investigation of periodical regimes an dwithout the integration of original stiff equations estimation of their several properties. Numerical simulation in the neighbourhood of the point of bifurcation to periodical solutions shows that branches close to this point represent harmonic oscillations which beyond the neighbourhood obtain relaxation features. However, it does not provide analysis of unstable periodical trajectories.

This method makes also possible to transform the original set of model equations into the transformed one, which is not stiff yet and hence makes the quasi-steady state simulation more effective.

The dynamical behavior investigation includes topological and stability analysis of Γ_2 manifold and its intersections with the plane Σ_2. The influence of reactor volumes ratio r has been further investigated. The system is most sensitive if its value is close to 1. In the case $r \ll 1$, τ_{R2} is small and there is nearly no reaction in the second reactor. If $r \gg 1$, τ_{R2} is large and the second reactor suppresses the oscillations. It can be seen that the system exhibits a wide variety of dynamical behavior, but the presence of aperiodical behavior have not been observed yet.

Symbols

c	concentration
Da	Damkoehler number
F	dimensionless heat transfer coefficient
L	dimensionless parameter, $L = \frac{\varrho_b n_c}{c_{J0}}$
M	dimensionless parameter, $M = \frac{\varrho_b n_c}{c_{A0}}$
n_c	total concentration of active sites [mol kg^{-1}]
q	coefficient of backmixing
r	reactor volumes ratio
V	reactor volume
Y	dimensionless concentration
α	dimensionless activation energy
β	dimensionless adiabatic temperature rise
ε	dimensionless parameter
θ	dimensionless temperature
$\varkappa$	dimensionless parameter, $\varkappa = \varepsilon L$
μ	dimensionless parameter, $\mu = \frac{\tau_S}{\tau_d}$
ξ^0	reaction rate under initial conditions
Ξ	dimensionless catalytic reaction rate
ϱ_b	catalyst bed density [kg m^{-3}]
τ	dimensionless time
τ_d	characteristic time of impurity desorption [s]
τ_r	characteristic time of catalytic reaction [s]
τ_R	reactor residence time [s]
τ_S	characteristic time of impurity adsorption [s]
Φ	catalyst activity
$\dot{\Phi}$	dimensionless rate of activity changes

Subscripts

A	key component
D	activity changes
J	impurity
R	catalytic reaction
0	inlet
1	first reactor
2	second reactor

Superscripts

$+$	adsorption
$-$	desorption

References

[1] Casten, R. G., H. Cohen and P. A. Lagerstrom: Quarterly of Appl. Math. **32** (1975) 365.
[2] Matkowsky, B. J., and D. O. Olagunju: SIAM J. Appl. Math. **39** (1980) 290.
[3] Matkowsky, B. J., and D. O. Olagunju: SIAM J. Appl. Math. **42** (1982) 486.
[4] Kevorkian, J., and J. D. Cole: Perturbation Methods in Applied Mathematics. 1st edition. New York: Springer Verlag 1981.
[5] Kapila, A. K., and B. J. Matkowsky: SIAM J. Appl. Math. **36** (1979) 373.
[6] Kapila, A. K., and B. J. Matkowsky: SIAM J. Appl. Math. **39** (1980) 21.
[7] Kapila, A. K.: SIAM J. Appl. Math. **41** (1981) 29.
[8] Chang, H. C., and M. Aluko: Chem. Engng. Sci. **39** (1984) 37.
[9] Chang, H. C., and M. Aluko: Chem. Engng. Sci. **39** (1984) 51.
[10] Weng, H. S., G. Eigenberger and J. B. Butt: Chem. Engng. Sci. **30** (1975) 1341.
[11] Markoš, J.: PhD. theses, Slovak Technical University Bratislava 1984.
[12] Lam, S. H.: Recent Advances in Aerospace Sciences, Corrado Casci, 1985.
[13] Barto, M., and I. Hyánek: to be published.
[14] Miščenko, J. F., and N. Ch. Rozov: Differencial'nyje uravnenija s malym parametrom i relaksacionnyje kolebanija. 1st edition Moscow: Nauka 1975.
[15] Villadsen, J., and M. Michelsen: Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation. 1st edition. Englewood Cliffs: Prentice-Hall 1978.
[16] Clasen, B. J., D. Garfinkel and N. Z. Shapiro: SIAM J. Appl. Math. **34** (1979) 732.
[17] Bélair, J., and P. Holmes: Quarterly of Appl. Math. **41** (1983) 193.
[18] Tichonov, A. N.: Math. Sb. **22** (1948) 193.
[19] Tichonov, A. N.: Math. Sb. **31** (1952) 575.
[20] Anosov, D. V.: Izv. AH SSSR, seria matematičeskaja **24**, 5 (1960) 721.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · **270** (1989) 2 · S. 412–420

Department of Chemistry, Visvesvaraya Regional College of Engineering, Nagpur (India)

Kinetic and Analytical Studies of Oxidation of Gallic Acid with Ammonium Hexanitratocerate(IV)

By **U. R. Chaudhari** and **B. Madhava Rao**[1]

With 7 Figures and 1 Table (Received 26th November 1986)

Introduction

To assist in planning optimal analytical conditions, a kinetic study of oxidation of gallic acid with ammonium hexanitratocerate(IV) in nitric acid medium was undertaken. This reagent is also advantageous as it is available in a high degree of purity and is stable for long periods. Rao et al. [1] observed the rupture of benzene ring in the oxidation of aromatic hydroxy compounds, viz. pyrocatechol, pyrogallol, quinol, resorcinol and salicylic acid with cerium(IV) sulphate as an oxidant. Jasinskiene and Kalesnikaile [2] employed a spectrophotometric kinetic study of oxidation of tiron and gallic acid with $K_2S_2O_8$ and *p*H 6.5–9.0 for the kinetic determination of lead. Babu et al. [3, 4] studied a self-oscillatory chemical reaction of gallic acid and potassium bromate and further explained the oscillatory behaviour through a three dimensional graph. Orban et al. [5–7] have also made detailed investigations on the oscillatory chemical reactions of undctalysed gallic acid—BrO_3–H_2SO_4 systems. Kinetic aspects of oxidation of gallic acid using oxygen selective electrode in alkaline medium was investigated by Ionescu et al. [8].

In the oxidation of several aromatic hydroxy compounds including gallic acid with hydrogen peroxide in presence of transition metal complexes at *p*H 4–7.0 Kreingold and Vasnev [9] observed the optimal *p*H was 5.5–6.5 and further the oxidation process increased in the order Cr > Mo > W > Ta > Nb. Prokofjeva et al. [10] made a detailed study of complex formation of cerium(IV)-gallic acid reaction through visible and IR spectrophotometric methods and finally concluded the complexation takes place in a stepwise manner, exhibiting the foramtion of 1 : 1 and 1 : 2 cerium(IV)-gallic acid complexes and further instability constants of these complexes were found to be 2.6×10^{-8} and 6.72×10^{-10} respectively. A detailed study on the oscillatory behaviour of oxidation of pyrogallic acid by potassium bromate in sulphuric acid medium was undertaken by Ameta et al. [11]. In the spectrophotometric determination of phenols with HIO_4 at 380 nm. Rawat et al. [12] noticed that gallic acid yields different oxidation products.

Kolthoff [13] furnished a method for the quantitative determination of gallic acid using alkaline permanganate. Methods [14–16] for the indirect determinations of many organic acids viz. oxalic, tartaric, malonic, malic, glycolic, citric, formic, fumaric, benzoic, phthalic, salicylic and mandelic acids by cerium(IV) sulphate are encountered

[1] U. R. Chaudhari and B. M. Rao, Department of Chemistry, Visvesvaraya Regional College of Engineering, Nagpur 440011, India.

in the literature. The general technique adopted in all these analytical determinations is the addition of a known excess of oxidant viz. cerium(IV) sulphate or potassium permanganate or any other oxidant to a requisite volume of an aqueous solution of gallic acid and back-titration of the unreacted oxidant with iron(II) solution employing a suitable redox indicator and working out a suitable empirical conversion factor in these determinations.

Experimental

The materials employed were of highest purity available (AnalaR, Emerk, G.R. etc) unless otherwise specified. A 0.1 N cerium(IV) solution was prepared by dissolving a requisite amount of ammonium hexanitratocerate(IV) in 1.0 N nitric acid. The solution was further standardised by standard iron(II) solution and stored in an amber coloured bottle.

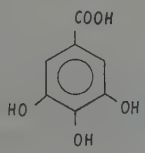
A 0.01 M gallic acid solution was prepared by dissolving a requisite amount of Lobachemie Indoaustranal Co. G.R. grade gallic acid, $C_7H_6O_5 \cdot H_2O$, Mol. wt 188.14 in conductivity water. Further the aqueous solution of gallic acid was standardised through a permanganometric method as furnished by Kolthoff [13].

Kinetic Procedure

Requisite volumes of cerium(IV) solution and all other reagents (except gallic acid) were taken in a pyrex glass bottle and separately gallic acid solution was kept in another pyrex glass bottle. These bottles were placed in a thermostat at 25 ± 0.05°C. After temperature equilibration a requisite volume of gallic acid was rapidly stirred into the first bottle. 5 ml of the reaction mixture was withdrawn at noted intervals of time and arrested in a known excess of iron(II) solution. The unreacted iron(II) solution was titrated with a standard cerium(IV) sulphate solution (Ca 0.01 N) with ferroin as an indicator. Kinetic runs were followed for only 0.3–0.7 of the life time of the reaction so that the observed second order rate data would not be influenced by any sequential reactions.

Stoichiometry

Stoichiometry of the reaction between gallic acid and cerium(IV) has been established for the experimental conditions employed as well as for 24, 48 and 72 hours of reaction. In every case it was found that one mole of gallic acid requires 24.0 equivalents of cerium(IV) for complete oxidation to carbon dioxide stage. Further, it was found that the oxidation reaction up to the formic acid stage was fast and it completes within few minutes. However, the final stage of oxidation of formic acid to carbon dioxide requires more time. The following pattern of oxidation is consistent with the observed stoichiometry i.e. 1 gallic acid : 24 cerium(IV),



$$+ 24\,Ce^{4+} + 9\,H_2O \rightarrow 24\,Ce^{3+} + 24\,H^+ + 7\,CO_2.$$

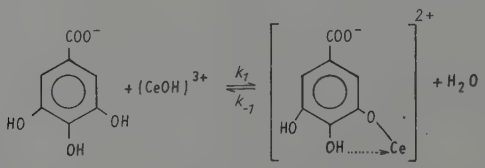
Order of Reaction

The reaction is of simple second order type of kinetics if the molar concentrations of cerium(IV) are not greater than that of stoichiometrically equivalent concentration of gallic acid. A plot of $1/(a - x)$ vs. time 't' is a straight line. For different concentrations of cerium(IV) and gallic acid, a plot of $\frac{2.303}{(a-b)} \log \frac{(a-x)}{(b-x)}$ vs. time yields once again a straight line confirming a second order type of kinetics (i.e. unity with respect to cerium(IV) and gallic acid). The values of 'a' and 'b' are taken directly as moles/litre of known concentration of cerium(IV) sulphate solution.

The reciprocals of the second order rate constants were plotted against reciprocal of initial gallic acid concentration. A straight line was obtained with an intercept on $1/k_2$ axis as shown in Fig. 1. This type of plot indicates [17–20] that the reaction involves the initial formation of complex between the reactants and further the second order rate constant 'k_2' obeys the equation

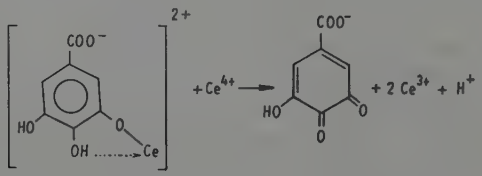
$$\frac{1}{k_2} = \frac{1}{k_3 K_f \,[\text{gallic acid}]} + \frac{1}{k_3}.$$

From the intercept and the slope of the rectilinear graph, the formation constant (K_f) of the complex is evaluated and which is found to be $K_f = k_1/k_{-1} = 3.24 \times 10^2$ lit. mole^{-1} at 25 ± 0.05°C, [cerium(IV)] $= 5.0 \times 10^{-2}$ M and [H$^+$] = 1.0 M. The structure of cyclic 1 : 1 intermediary complex may be written as follows:



(1)

This intermediary complex disproportionates into an O-benzoquinone type oxidation product as shown below.

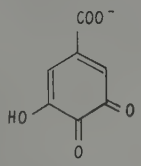


(2)

O-benzoquinone type oxidation product

This intermediate O-benzoquinone type oxidation product may undergo further oxidation through the oxidative cleavage of quinonoid ring. The probable oxidation reac-

tion may be as follows.



$$+ 16\,Ce^{4} + 9\,H_2O \rightarrow 3\,HCOOH + 4\,CO_2 + 15\,H^{+} + 16\,Ce^{3+} \quad (3)$$

The corresponding rate law, in consonance with the above observations may be written as

$$d[Ce^{4+}]/dt = \frac{k_2 K_f [Ce^{4+}]\,[\text{gallic acid}]}{1 + K_f\,[\text{gallic acid}]}$$

where 'k_2' is the observed second order rate constant while 'K_f' is the formation constant of the 1 : 1 cyclic complex.

Effect of Variation of Cerium(IV)

A number of kinetic runs were made keeping [gallic acid] at 8.3×10^{-4} M and $[HNO_3] = 1.0$ M and varying [cerium(IV)] in a short range of 2.0×10^{-2} M to 5.0×10^{-2} M at 25.0 ± 0.05°C. The concentrations of cerium(IV) employed in these in-

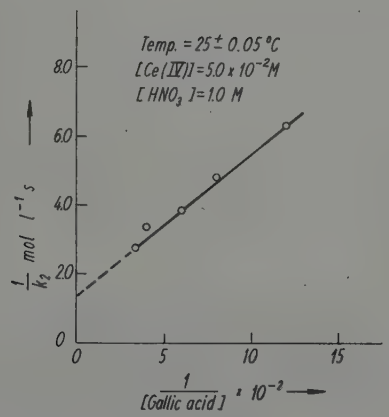


Fig. 1

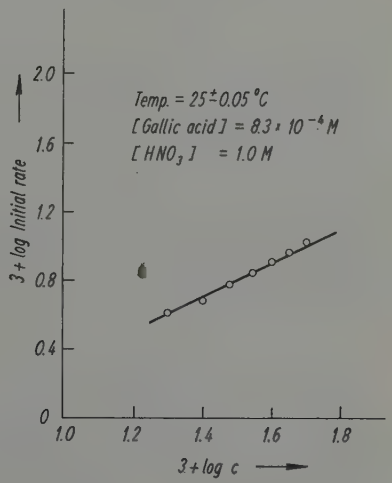


Fig. 2

Fig. 1. Gallic acid–Ce(IV) reaction in 1 M nitric acid medium. Data of Fig. 2. Plotted assuming a 1 : 1 gallic acid–Ce(IV) complex intermediate

Fig. 2. Evaluation of order with respect to Cerium(IV) from the relation log r (initial rate) vs log C ([Ce(IV)])

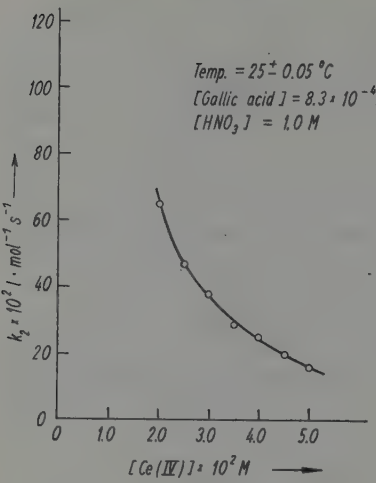


Fig. 3

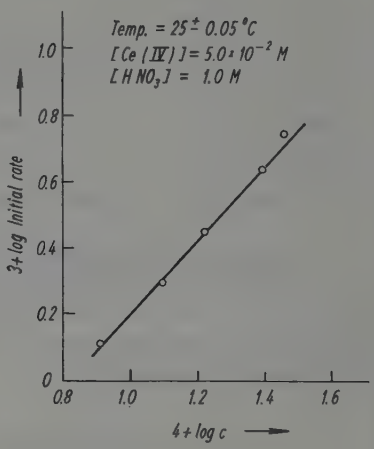


Fig. 4

Fig. 3. Gallic acid–Ce(IV) reaction in 1 M nitric acid medium. Effect of varying [Ce(IV)] on second order rate constant

Fig. 4. Evaluation of order with respect to gallic acid from the relation log r (initial rate) vs log C [gallic acid]

vestigations are stoichiometrically equivalent and also above stoichiometrically equivalent concentration of gallic acid. It was observed that the initial rate increases with increase in [cerium(IV)] while the rate of oxidation decreases with the increase of [cerium(IV)] (Fig. 3). The results are also represented graphically as log initial rate 'r' vs log initial [cerium(IV)] in Fig. 2. As is evident from Fig. 2, the order with respect to cerium(IV) is 0.97 i.e. $n \simeq 1.0$.

In a similar manner, it was observed that the initial rate increases with the increase of [gallic acid] (Fig. 4). Further it is evident from Fig. 4 that the order with respect to gallic acid is found to be 1.13 i.e. $n \simeq 1.0$.

Effect of Dissociated Hydrogen Ion Concentration on Rate Constant

The influence of variation of concentration of nitric acid or dissociated [H^+] were studied for the mixtures of nitric acid and ammonium nitrate giving a total nitrate ion concentration 6.0 M. The results are graphically represented in Fig. 5. There was a continuous proportional decrease in the rate constants as the concentration of dissociated [H^+] increases from 1.0 to 5.0 N nitric acid concentration. Further, the values of the dissociated [H^+] at different concentrations of nitric acid were obtained from the spectroscopic data of Rao [21].

Dependence of Rate Constant on the Added Nitrate Ion and also Separately Added Cerium(III) Concentration

A number of kinetic runs were made keeping the initial concentrations of cerium(IV) and gallic acid stoichiometrically equivalent and at constant temperature, 25.0 ± 0.05°C and $[HNO_3] = 1.0$ M. The effect of added nitrate ion was studied in the range of 0.5 to 4.0 M by adding requisite amounts of AnalaR ammonium nitrate and maintaining the total ionic strength, $\mu = 4.0$ M constant with the help of sodium perchlorate. When second order rate constants 'k_2' were plotted against $[NH_4NO_3]$ a linear relationship was observed as shown in Fig. 6.

The effect of variation of [cerium(III)], on the second order rate constant 'k_2' was also studied for the same experimental conditions as detailed above. The concentration of cerium(III) is varied in the range of 2.5×10^{-2} M to 20.0×10^{-2} M by adding requisite amounts of cerium(III) perchlorate solution. As is evident from Fig. 7 that there is a marginal linear decrease in the rate of oxidation with the increase of added [cerium(III)].

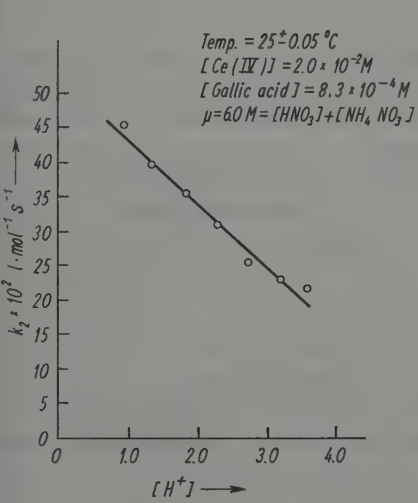


Fig. 5

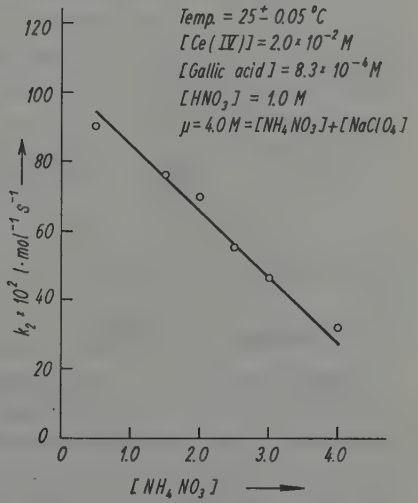


Fig. 6

Fig. 5. Gallic acid–Ce(IV) reaction in nitric acid medium. Effect of dissociated $[H^+]$ on second order rate constant

Fig. 6. Gallic acid–Ce(IV) reaction in 1 M nitric acid medium. Effect of variation of $[NH_4NO_3]$ on second order rate constant

Thermodynamic Parameters

Second order rate constants for the reaction employing stoichiometrically equivalent concentrations of [gallic acid] = 8.3×10^{-4} M and [cerium(IV)] = 2.0×10^{-2} M in 1.0 M nitric acid medium were determined at 283.0, 288.0, 293.0, 298.0, 303.0 and 308.0 K

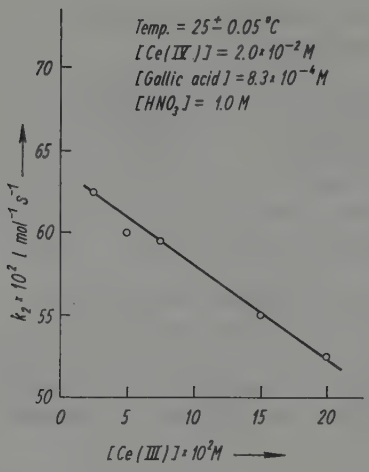


Fig. 7
Gallic acid–Ce(IV) reaction in 1 M nitric acid medi um.Effect of variation of [Ce(III)] on second order rate constant

respectively. The rate constants were found to be 19.62×10^{-2}, 27.99×10^{-2}, 39.21×10^{-2}, 64.43×10^{-2}, 95.54×10^{-2} and 171.1×10^{-2} lit. mole^{-1} s^{-1} respectively. The apparent activation energy $\Delta E^{\neq}$ was found to be 14.64 kcal mole^{-1}. The other thermodynamic parameters viz. enthalpy of activation $-\Delta H^{\neq}$, free energy of activation $\Delta F^{\neq}$, entropy of activation $\Delta S^{\neq}$ and frequency factor 'A' were found to be 14.15 and -3.424 kcal mole^{-1}, 58.95 e.u. and 7.245×10^{10} s^{-1}. The formation constant of the complex 'K_f' was found to be 3.24×10^2 lit. mole^{-1} at 298 K, $[H^+] = 1.0$ M and [cerium(IV)] $= 5.0 \times 10^{-2}$ M.

Discussion and Results

The above results show that the order of reaction between gallic acid and cerium(IV) in nitric acid medium is unity with respect to each reactant. The reaction involves the formation of a prior complex between cerium(IV) and gallic acid which disproportionates into cerium(III) and an O-benzoquinone type oxidation product and which further undergoes a fast reaction with excess cerium(IV) to give cerium(III) and the end products formic acid and carbon dioxide.

A plot of the rate constant 'k_2' vs dissociated hydrogen ion concentration shows that the rate constant decreases linearly to the dissociated $[H^+]$. This observation is in general agreement with the observations of Duke and Forist [17] on the reaction of 2,3-butanediol with cerium(IV) nitrate in nitric acid medium.

Further, it was observed that with the increase of cerium(IV) the rate constant decreases significantly. The results can be explained on the basis that cerium(IV) exists in nitric acid medium as $Ce^{4+}(H_2O)_6$, $Ce^{4+}(OH)(H_2O)_5$ and $Ce^{4+}(OH)(NO_3^-)(H_2O)_4$. It is very likely that the relative proportion of dimeric cerium(IV) species increases with an increase of [cerium(IV)] and further these dimeric species are kinetically unreactive.

However, the initial rates were found to be increasing proportionately with the increase in cerium(IV) concentration and this may be possible due to the relative increase of kinetically reactive hydroxylated monomeric species ($Ce(OH)^{3+}$). SHORTER [22] also observed such a phenomena in the detailed kinetic study of oxidation of acetone by cerium(IV) in nitric acid medium.

The effect of nitrate ion observed in the present work was also similar to that observed by SHORTER [22]. The added nitrate ion may complex with the reactive cerium(IV) species viz. $Ce(OH)^{3+}$ and converting it into less reactive species viz. $(Ce(\overline{OH})(NO_3^-))^{2+}$ and $(Ce(\overline{OH})(NO_3^-)_2)^+$ hence a retardation effect is observed.

The marginal retardation effect of added cerium(III) on the rate of oxidation of gallic acid may be due to the association of reactive cerium(IV) species with the added cerium(III) which consequently decreases the total concentration of reactive cerium(IV) species. Such instances of asociation of reactive cerium(IV) species with cerium(III) were already established by YOST et al. [23] and separately by BLAUSTEIN and GRYDER [24].

Comparatively lower values for thermodynamic parameters evaluated in these investigations necessarily show that the reaction proceeds through a prior intermediary complex with an O-benzoquinone type oxidation product as an intermediate followed by a C—C bond cleavage of the benzene ring yielding finally formic acid and carbon dioxide as products. The mechanistic pattern of oxidation of gallic acid in the light of the above observations was already discussed in detail in the experimental part.

Oxidimetric Determination of Gallic Acid with Ammonium Hexanitratocerate(IV)

Recommended Procedure

Transfer an aliquot of gallic acid solution (5–20 mg of gallic acid) to a stoppered Erlenmeyer flask. Add 2 to 4 times known excess of cerium(IV) nitrate solution in 0.5 N nitric acid, more than the established stoichiometry for complete oxidation and add a requisite volume of 1 N nitric acid to maintain the overall acidity $\simeq$ 0.5 N nitric acid. From our earlier kinetic studies it is evident that the rate of oxidation of gallic acid is very much facilitated at lower concentrations of nitric acid ($\sim$ 0.5 N). The reaction

Table 1. Determination of gallic acid by ammonium hexanitratocerate(IV) in nitric acid medium ($\sim$0.5 N) at 50 $\pm$ 5°C for one hour

S. No.	Gallic acid		Error %
	Taken, milli moles	Found milli moles	
1	0.02674	0.02671	0.11
2	0.03565	0.03560	0.14
3	0.05347	0.05346	0.02
4	0.07130	0.07122	0.11
5	0.08912	0.08920	−0.09
6	0.10694	0.10670	0.22

mixture should be kept for one hour at 50 ± 5°C for complete oxidation to final stage of carbon dioxide. As discussed under stoichiometry, the number of equivalents of cerium(IV) required per mole of gallic acid is 24.0.

A large number of determinations are made utilising the above stoichiometry at 50 ± 5°C for 1 to 2 hours. In all these analytical determinations the unused cerium(IV) was back-titrated with standard iron(II) solution using ferroin as an indicator. Some typical results are furnished in the following table.

Acknowledgement

The authors are grateful to Dr. G. N. Garud, Principal, Visvesvaraya Regional College of Engineering, Nagpur 440011, India for providing necessary laboratory facilities to carry out this work. The authors wish to express their sense of gratitude to Dr. V. Ramachandra Rao, Professor and Head of Chemistry Department, VRCE, Nagpur, for his sustained interest and encouragement in the progress of this work.

References

[1] Rao, S. P., T. R. Lodha and J. N. Gaur: Naturwissenschaften **48** (1961) 404.
[2] Jasinskiene, E., and S. Kalesnikaie: Elem. Mikrokiekiu Nustatymas Fiz. Chem. Metod. Liet. TSR Chem. Anal. Mokslines Konf. Darb, 2nd Edn. (1969) 204..
[3] Babu, J. Sreekantha, M. M. Bokadia and K. Srinivasulu: Bull. Chem. Soc. (Japan) **49** (10) (1976) 2875.
[4] Babu, J. Sreekantha and K. Srinivasulu: Proc. Indian Natl. Sci. Acad. Part A **42** (5) (1975) 361.
[5] Orban, M., and E. Koros: React. Kinet. Catal. Lett. **8** (2) (1978) 273.
[6] Orban, M., and E. Koros: J. Phys. Chem. **82** (14) (1978) 1672.
[7] Orban, M., and E. Koros: Nature (London) **273** (5661) (1978) 371.
[8] Ionescu, G., F. Matei and A. Duca: Rev. Roum. Chim. **23** (11–12) (1978) 1611.
[9] Kreingold, S. U., and A. N. Vasnev: Kinet. and Katal. **20** (6) (1979) 1483.
[10] Prokofjeva, G. N., T. P. Borisenko and A. S. Nikiforova: Khim. Mashinostr. Tekhnol **20** (1983) 27.
[11] Ameta, S. C., C. Hemrajani and B. L. Khandia: Z. phys. Chemie, Leipzig **265** (1984) 387.
[12] Rawat, J. P., K. P. Muktawat and Singh: Microchem. J. **30** (1984) 289.
[13] Kolthoff, I. M.: Volumetric analysis, Vol. III Interscience publishers (1957), p. 113.
[14] Willard, H. H., and P. Young: J. Amer. Chem. Soc. **52** (1930) 132.
[15] Kirk, P. L., and P. C. Tompkins: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **13** (1941) 277.
[16] Sharma, N. N., and R. C. Mehrotra: Anal. Chim. Acta **11** (1954) p. 417 and p. 507.
[17] Duke, F. R., and A. A. Forist: J. Amer. Chem. Soc. **71** (1949) 2790.
[18] Duke, F. R., and R. F. Bremer: J. Amer. Chem. Soc. **73** (1951) 5179.
[19] Ardon, M.: J. Chem. Soc. (1957) 1811.
[20] Muhammad, S. S., and K. Rao Vijaychander: Bull. Chem. Soc. (Japan) **36** (1963) 943.
[21] Rao, N. R.: Indian J. Phys. (1941) 185.
[22] Shorter, J.: J. Chem. Soc. (1962) 1870.
[23] Yost, D. M., H. Russell and C. S. Garner: The rare earth elements and their compounds. New York: John Wiley Incl. 1947, p. 5.
[24] Blaustein, B. D., and J. W. Gryder: J. Amer. Chem. Soc. **79** (1957) 540.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · 270 (1989) 2 · S. 421–426

Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena und Laser Research Center, V. Kapsukas University Vilnius

Picosecond Absorption Spectroscopy of a Short-living Polymethine Photoisomer

By **K.-H. Feller**[1], **R. Gadonas** and **V. Krasauskas**[2]

With 5 Figures and 1 Table (Received 19th August 1987)

Summary

Results are presented of time-resolved absorption investigations of DDEOCI (3,3′-diethyl-5,5′-diphenyl-9-ethyl-oxacarbocyanine iodide) in various solvents. Beside the existence of two ground state isomers this polymethine shows photoisomerization leading to a third photoisomer with a low quantum yield ($\Phi < 10\%$). The structure of the detected short-living photoisomer and the solvent dependence passing from polar to less polar solvents are discussed.

I. Introduction

Various processes are determining the singlet excited state lifetime of polymethine dyes. Besides the structure ([1] and references therein) fluorescence, internal conversion and interaction with the surrounding [2, 3] photoisomerization is a main process of energy redistribution and relaxation within the excited state of polymethines. The primary processes of photoisomerization are a recently widely investigated phenomenon because it yields interesting basic results of processes involving an excited state barrier. In dependence on the excited state barrier height such processes proceed in nanosecond, picosecond and subpicosecond time regions. A model for the isomerization mechanism was proposed by ORLANDI and SIEBRAND [4] as well as by RULLIERE [5], who started for analysis of experimental results.

The molecule is excited by light absorption to the spectroscopic minimum of the first excited singlet state (Fig. 1). The trans S_1-state and a near 90° twisted conformation of motion of large molecular fragments are separated by a potential barrier E_0 with an activation energy of 20 kJ/mole or less. The molecule very quickly overcomes the barrier and a potential minimum near the 90° twisting angle of the molecular fragments in the excited state is attained, indicated in Fig. 1 by the rate constant k_1. In case of the cis-trans isomerization of stilbene HOCHSTRASSER et al. [6] measured this step to be 1.4 ps. This minimum is the starting point for effective non-radiative deactivation k_2 (through a "funnel", SMEDARTSHINA [7]) to the ground state potential energy surface.

Probably, the twisted molecules in the excited state immediate relax to either trans or cis ground state conformation k_3 and k_3', respectively. The shape of the ground state

[1] Dr. K.-H. FELLER, Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Philosophenweg 14, Jena, DDR-6900.

[2] Dr. R. GADONAS, Dr. V. KRASAUSKAS, Laser Research Center, V. Kapsukas University Vilnius, Sauletekio ave. 9, Vilnius, USSR.

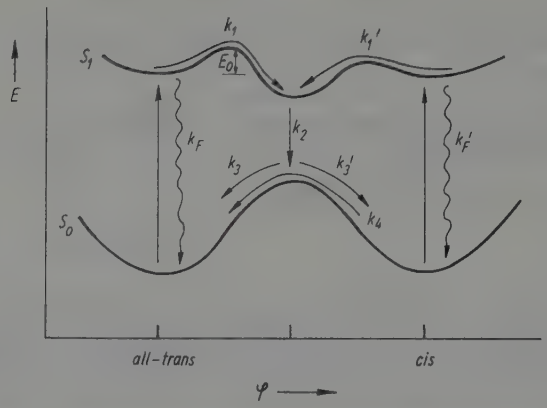


Fig. 1. Excited state potential energy surface model for the interpretation of polymethine photoisomerization

potential curve is responsible for the pathway of the thermal back reaction k_4. In the case of isomerization of cyanine dyes the reaction pathway to the trans isomer is connected with a smaller barrier than the pathway to the cis isomer, for steric reasons [8]. Therefore, the thermally induced ground state back reaction k_4 is favoured in the direction towards the trans isomer [9–11].

For the cis isomer an absorption band is observed which is generally red-shifted with respect to the trans isomer but also the reverse situation has been found experimentally [10, 12]. Experimentally intense light absorption of the photoisomer was observed, which is of the same order of magnitude as for the trans isomer [13]. The photoisomerization of cyanine dyes is a typical example for molecules the electronic relaxation mechanism of which involves internal large amplitude motion. The rate of large amplitude motion depends critically on the kind of frictional forces excerted by the solvent molecules on the rotating group. Size and shape of the relaxing group, as well as nature of the solvent are determining the friction.

Moreover, the large amplitude motion can be viewed as a translational or rotational motion, or a mixture of both. Which one is active in the relaxation process is probably important for the interaction between the moving group and the solvent molecules. In the light of these considerations it is interesting to investigate the influence of various solvent parameters on the lifetime of the excited S_1-state of such molecules. In all cases the interaction with the solvent determines the rate constants of such deactivation processes [3, 14]. For this reason we have included solvents which differ in viscosity as well as in polarity in our investigations of the isomerization process of a polymethine dye.

In some cases mixtures of different isomers with overlapping absorption spectra do already exist in the ground state [15, 16]. Such a behaviour is expected if the ground state is by sterically reasons nonplanar and so various ground state conformations are favoured.

Then excitation of different isomers to the common twisted 90° S_1 state leads to a more complicated picture. The lifetime of the photoisomer having values usually in the nanosecond to microsecond region is drastically shortened [16, 13].

II. Experimental

The dye 3,3′-diethyl-5,5′-diphenyl-9-ethyl-oxacarbocyanine iodide (abbr.: DDEOCI) [1, 17] was purified several times by column chromatography and by recristallization from methanolic solution. The experiments were made with a pump-and-probe pulse spectrometer which has been described in detail elsewhere [18]. The samples were excited by 490 nm 25 ps pump pulses and the absorption spectra at different time delays as well as the kinetics at different wavelength regions (ground state recovery λ_{probe} = 508 nm, probe pulse amplification by fluorescence λ_{probe} = 549 nm) (Fig. 2) have been measured by means of a weak tunable probe beam.

The absence of an excitation energy dependence was proved by measurements at different excitation energies. No evidence was found for excitation energy dependent lifetime components or spectral changes. Aggregation effects were excluded by using very low concentrations (10^{-6} molar) as well as test measurements at different concentrations.

The fitting procedure of the lifetime components to the experimental curves were done with the help of the ALAU-program [19].

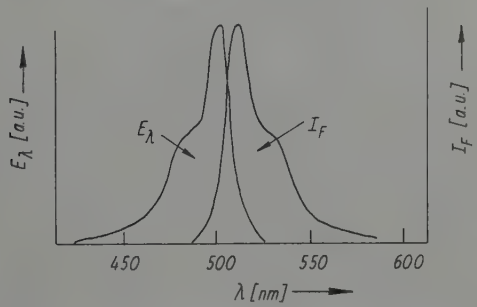


Fig. 2. Absorption and fluorescence spectra of DDEOCI in methanolic solution ($c = 5 \times 10^{-7}$ mol/l)

III. Results and Discussion

Figure 3 shows the absorption kinetics of DDEOCI probed at 508 nm in dependence on the solvent. The measured kinetics are triple-exponential in the used wavelength regions. The two short (picosecond) components belong to the relaxations of the all-trans and mono-cis (probable 8,9 mono-cis) conformers existing already in the thermally equilibrated ground state mixture [16] to which we do not refer further in this report. The third also short-living component depletes to the ground state stable conformers within nanoseconds (Table 1).

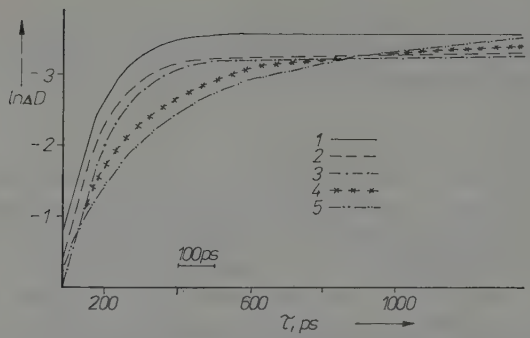


Fig. 3. Absorption kinetics of DDEOCI in different solvents at probe wavelength 508 nm
1 – acetone, 2 – ethanol, 3 – acetonitrile, 4 – methanol, 5 – dimethylsulfoxid (DMSO)

Table 1. Absorption recovery data, rate constants k_4 and isomerization yield for the new appearing photoisomer of DDEOCI in dependence on the solvent

Solvent	Recovery time [ns.]	Rate constant k_4 [s^{-1}]	Φ_{iso}
Methanol	2.5	4.0×10^8	0.08 ± 0.03
Ethanol	3.4	2.9×10^8	0.06 ± 0.03
Acetone	2.8	3.6×10^8	0.09 ± 0.03
Acetonitrile	3.2	3.1×10^8	0.09 ± 0.03
DMSO	13.6	7.3×10^7	0.06 ± 0.03
Toluene	19.7	5.1×10^7	0.05 ± 0.03

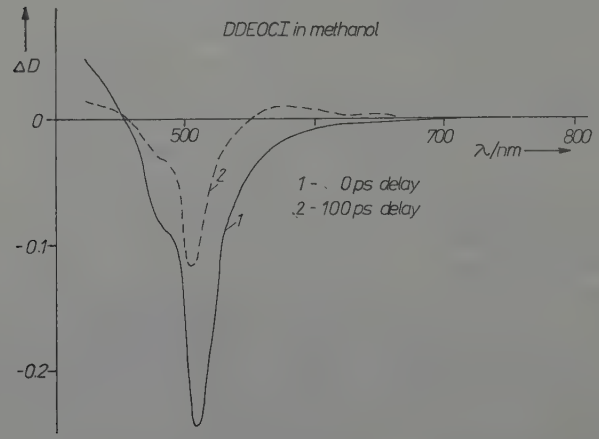


Fig. 4. Absorption spectra of DDEOCI in methanol at different delay times
1 – 0 ps delay, 2 – 100 ps delay

In Fig. 4 the absorption spectrum at maximum excitation and at 100 ps delay is depicted. The $S_0 - S_1$ bleaching shows a negative ΔD with its maximum at the absorption maximum of the steady-state spectra. In dependence on the recovery time (S_1 state lifetime) this negative ΔD spectra disappears with longer delay times. In the opposite a positive new band appears at higher delay times with a maximum at 550 nm. This new band is interpreted as photoisomer as the ISC rate in polymethines is in general very low.

In Table 1 the lifetimes and rate constants of the photoisomer in different solvents are summarized. Passing from low viscous polar solvents to less polar solvents leads to a strong increase of the photoisomer lifetime in the ground state. The rise time of the photoisomer is within the experimental error equal to the S_1 state depletion time. The quantum yield of the photoisomerization is $8 \pm 3\%$ in methanol and approximately $5 \pm 3\%$ in toluene. Which means that the excited state potential of the photoisomer formation is only weakly dependent on the solvent whereas the ground state recovery of the isomer strongly depends on the solvent seen by the strongly decreasing rate constant k_4. This behaviour is explainable by changing barrier height for the thermal back reaction of the photoisomer in the ground state. The avoided crossing of the all-trans potential and the isomer potential curves in the ground state is dependent on the solute-solvent interaction [3]. Polar solvents significantly affect the potential energy surfaces due to the charge alteration along the polymethine chain, formation of dipole structures, and states with charge transfer. This leads to an additional minimum at the 90° conformation in the ground state potential [20] connected with decreasing barrier height for the cis-trans reaction in polar solvents. Less polar solvents are connected with a weaker valley in the 90° conformation leading to an increased barrier height in the ground state. These experimental findings are in agreement with the results of Rentsch and Wilhelmi [21] who found that the photoisomer recovery becomes slower at higher viscosities whereas the photoisomer yield remains constant.

For the expected conformation of the photoisomer a di-cis conformation (Fig. 5) was assumed because the molecule exists already in the thermodynamical equilibrium

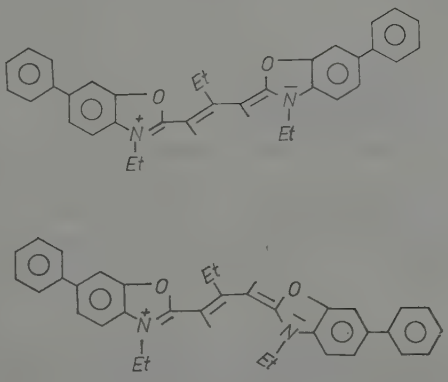


Fig. 5. Supposed conformation of the detected photoisomer

in the alltrans/8,9-mono-cis mixture conformation and the 2,8-mono-cis conformation is less probable for sterically reasons in this chain-substituted polymethine molecule [22–24].

Acknowledgement

The authors are deeply indepted to Prof. A. Piskarskas (Vilnius) for encouraging their work and for very helpful discussions. Valuable discussions with Prof. D. Fassler (Jena) and Prof. B. Wilhelmi (Jena) are grateful acknowledged.

References

[1] Berndt, K., H. Dürr, and K.-H. Feller: Z. phys. Chemie, Leipzig **268** (1987) 250.
[2] Feller, K.-H., D. Fassler, P. Hampe, K. Berndt, E. Klose and P. Schwarz: Z. phys. Chemie, Leipzig **266** (1985) 2.
[3] Feller, K.-H., K. Berndt and H. Dürr: Exp. Techn. Phys. **35** (1987) 57.
[4] Orlandi, G., and W. Siebrand: Chem. Phys. Lett. **30** (1975) 352.
[5] Rulliere, C.: Chem. Phys. Lett. **43** (1976) 303.
[6] Doany, F. E., R. M. Hochstrasser, B. I. Greene and R. R. Millard: Chem. Phys. Lett. **118** (1985) 1.
[7] Smedartchina, Z.: Chem. Phys. Lett. **113** (1985) 307.
[8] Dietz, F., W. Förster, C. Weiss, A. Tadjer and N. Tyutyulkov: J. Signal AM **9** (1981) 177.
[9] Dempster, D. N., T. Morrow, R. Rankin and G. F. Thompson: J. Chem. Soc. Faraday II **68** (1972) 1479.
[10] Arvis, M., and J. C. Mialocq: J. Chem. Soc. Faraday II **75** (1979) 415.
[11] Lifanov, Y. U. I., V. A. Kuzmin, A. K. Chibisov, I. J. Levkoev and A. V. Karjakin: Z. Pr. Spektr. **20** (1974) 21.
[12] McCartin, R. J.: J. Chem. Phys. **42** (1965) 2480.
[13] Rentsch, R., R. Danelius and R. Gadonas: J. Signal Rec. Mat. **12** (1984) 319.
[14] Berndt, K., E. Klose, P. Schwarz, K.-H. Feller and D. Fassler: Z. phys. Chemie, Leipzig **265** (1984) 1079.
[15] Kuzmin, V. A., and A. P. Darmanyan: Chem. Phys. Lett. **54** (1978) 159.
[16] Feller, K.-H., R. Gadonas and V. Krasauskas: Laser Chem. **8** (1988) 39.
[17] Feller, K.-H., J. Siegel, D. Fassler, H. Bergner and F. Kerstan: Proceedings of SOS-84, in: Teubner Texte zur Physik, Vol. 4. Ed.: D. Fassler, K.-H. Feller, B. Wilhelmi, Leipzig: BSB B. G. Teubner Verlagsgesellschaft 1985, p. 216.
[18] Gadonas, R., R. Danelius and A. Piskarskas: Kvantovaya Elektron. **8** (1981) 669.
[19] Schütz, H., E. Stutter, K. Geller and I. Petri: studia biophysica **104** (1984) 23.
[20] Smedarchina, Z.: Intern. J. Quant. Chem. **29** (1986) 1429.
[21] Rentsch, S., and B. Wilhelmi: J. Mol. Struct. **114** (1984) 1.
[22] Allmann, R., H.-J. Anis, R. Benn, W. Grahn, S. Olejnek and A. Waskowska: Angew. Chem. **95** (1983) 900.
[23] Bogdanov, V. L., O. V. Stolbova and G. D. Chekhmataeva: Opt. & Spektrosk. **60** (1986) 485.
[24] Dietz, F., and S. Rentsch: Chem. Phys. **96** (1985) 145.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · 270 (1989) 2 · S. 427–441

Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Elektronenphysik, Institutsteil Greifswald „Rudolf Seeliger"

Massenspektrometrische Neutralgas- und Polymerschichtanalyse an der Niederdruckglimmentladung im Argon-Hexamethyldisiloxan-Gemisch

Von **R. Seefeldt** und **M. Schmidt**[1]

Mit 8 Abbildungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 19. Februar 1987; in rev. Fassung am 10. Juni 1987)

Abstract

Mass spectrometric (double focussing instrument MCH 1310 $M\,\Delta M = 4 \cdot 10^4$) investigations in an Ar-hexamethyldisiloxane (Ar HMDS = 9 1) glow discharge (R = 2 cm, i = 20–80 mA, p = 60 Pa) in a flow system (v_{gas} = 10 cm s) have shown that the HMDS-molecule is decomposed in the plasma. There are formed H_2, CH_4, C_2H_6 also $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2H$ and molecules with an additional siloxane group.

Hevier molecules with —CH_2— or —O— bridges between two siloxane groups are measured as thermal decomposition products of the thin polymeric film. A schema is proposed for explanation of the intensive lines of the whole mass spectrum of the thin films.

1. Einleitung

Die plasmachemische Stoffwandlung führte zur Entwicklung von Synthesen, welche sich mit herkömmlichen chemischen Methoden gar nicht oder nur schwer durchführen lassen.

Von besonderem Interesse ist die Abscheidung dünner polymerer Schichten in Gasentladungssystemen mit Hilfe der Plasmapolymerisation [1, 2], wobei sich die Schichteigenschaften durch die Vielzahl der äußeren Parameter (z. B. Monomer, Trägergas, Zumischungen, Entladungsstrom, -druck und -geometrie) in weiten Bereichen ändern lassen. Hiermit ergeben sich eine Reihe von Anwendungsmöglichkeiten insbesondere auf dem Gebiet der Oberflächenvergütung, des Korrosionsschutzes und der Mikroelektronik [3, 4].

Dieser Beitrag beinhaltet massenspektrometrische Untersuchungen zur Bildung dünner Schichten in einer Argon-Hexamethyldisiloxan- (HMDS-) Niederdruckglimmentladung und ergänzt damit frühere Arbeiten zur Plasma- und Schichtdiagnostik an diesem System [5–10], siehe auch [11]. Er schließt unmittelbar an an die massenspektrometrischen Untersuchungen des HMDS-Moleküls mit dem doppelfokussierenden Massenspektrometer (MS) MCH 1310, in denen Aussagen zum Ionisierungsquerschnitt und zur Fragmentierung beim Stoß durch Elektronen im Energiebereich von 5 ... 100 eV gewonnen wurden [12].

[1] R. Seefeldt und M. Schmidt, Zentralinstitut für Elektronenphysik der Akademie der Wissenschaften der DDR, Institutsteil Greifswald „Rudolf Seeliger", Robert-Blum-Straße 8–10, Greifswald, DDR-2200.

Die Neutralgas- und Schichtanalyse mittels der Massenspektrometrie liefert über die Messung der Häufigkeit und der genauen Massenzahl der in der Ionenquelle gebildeten Ionen Aussagen zur Zusammensetzung der Gasphase und zum Schichtaufbau. Dadurch werden Voraussetzungen für eine detailliertere Diskussion des Schichtbildungsmechanismus geliefert [13–16].

2. Experimenteller Teil

Das Entladungsrohr besitzt eine Länge von 80 cm und einen Durchmesser von 4 cm. Als Elektroden dienten Becherelektroden. Das Trägergas strömt durch den Anodenraum in das Entladungsrohr und mischt sich hier mit dem Monomer, welches aus einem thermostatisierten Vorratsgefäß über ein Nadelventil in das Rohr gelangt.

Die wichtigsten Entladungsparameter sind:

Druck: p = 60 Pa, Ar: HMDS = 9 : 1
Entladungsstrom: I_E = 20, 40 und 80 mA Gleichstrom
Strömungsgeschwindigkeit des Gases: v_{Gas} = 10 cm/s.

Neutralgas- und Schichtproben wurden in Abhängigkeit vom Ort längs des Entladungsrohres entnommen (15, 30 und 45 cm Abstand von der HMDS-Einströmstelle).

Für die Untersuchungen stand ein hochauflösendes MS (MCH 1310, Hersteller: SKB Leningrad der sowjetischen Akademie der Wissenschaften) zur Verfügung. Die Energie der ionisierenden Elektronen betrug 70 eV, der Kollektorstrom 40 μA und das Auflösungsvermögen $M/\Delta M$ konnte durch Änderung der Breite des Eintritts- und Austrittsspaltes im Bereich von 5000 ... 20000 geändert werden. Neben dem Einlaßteil für die Gasanalysen wurde das Direkteinlaßsystem zur Untersuchung des Schichtmaterials benutzt. Die massenspektrometrische Untersuchung fester Probengemische beinhaltet die Messung der Ionenarten (nach m/z), deren Häufigkeit und für ausreichend intensive Ionenströme die genaue Bestimmung der Massenzahlen (MZ) mit Hilfe des Peak-Matching-Verfahrens.

Quantitative Aussagen hinsichtlich der Häufigkeit der einzelnen Komponenten sind nur bedingt möglich und erfordern die Bestimmung von Empfindlichkeitskoeffizienten für die einzelnen Stoffe des Gemisches (z. B. [17]).

Dadurch beschränken sich die Betrachtungen auf einen Vergleich der Spektren, welche aus Schichtmaterialien unterschiedlicher Herkunft entstehen und unter einheitlichen experimentellen Bedingungen im MS untersucht werden. Nach Heranführen des Verdampfers an die Ionenquelle ließ sich durch Erhöhung der Temperatur der Gasstrom aus der Ampulle auf einem konstanten Wert halten. Als Maß für den Gasstrom diente der Gesamtionenstrom. Jede Probe wurde dreimal ausgemessen und für die einzelnen Messungen stets neues Probenmaterial verwendet.

Für die Messung des gesamten Spektrums bis 1300 Masseneinheiten (ME) an einer größeren Probenmenge wurde das MS durch erhöhte SEV-Spannung, höhere Heizertemperatur und größere Spaltweiten auf maximale Empfindlichkeit eingestellt.

Die direkte Heizung der als Probenhalter benutzten Ampulle bietet die Möglichkeit der Aufnahme temperaturabhängiger (Pyrolyse-) Spektren im Temperaturbereich von 50 ... 450 °C, d. h. bei stufenweiser Erhöhung und dann konstant gehaltener Heizertemperatur wird ein Spektrum aufgenommen. Solche Untersuchungen erfordern für einen großen Massenbereich entweder kurze Aufnahmezeiten oder Probenmaterial mit einem über einen längeren Zeitraum konstanten Gasstrom. Diese Bedingungen sind für die Glimmpolymerschichten und das zur Verfügung stehende MS nicht realisierbar.

Der Gesamtionenstrom als Maß für den Gasstrom in den Ionisierungsraum sinkt nach einer Temperaturerhöhung um 50 °C innerhalb von 40 s etwa auf den Anfangswert ab. Die Registrierung eines Spektrums erfordert eine Aufnahmezeit von mindestens 20 s für eine Massendekade und demzufolge sind diese Ergebnisse mit einem größeren Fehler behaftet.

3. Meßergebnisse

3.1. Neutralgasanalyse

Abbildung 1 enthält die Massenspektren des Neutralgases aus der Ar-HMDS-Entladung für einen Entladungsstrom von 40 mA. Die Punkte P1, P2 und P3 bezeichnen die Orte der Probenentnahme, die sich in 15, 30 und 45 cm Abstand von der HMDS-Einströmstelle befinden. Die relativen Intensitäten sind logarithmisch aufgetragen und auf die Argonionenintensität normiert. Der relative Fehler der Einzelmessung liegt zwischen 20 und 30%.

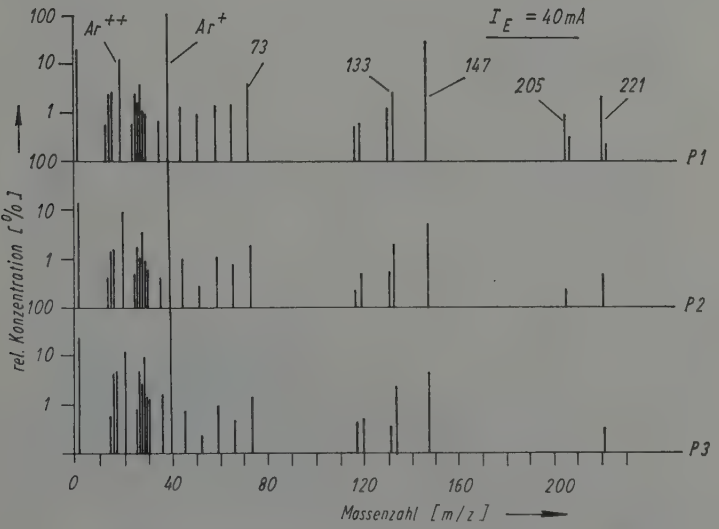


Abb. 1. Massenspektrum des Neutralgases von verschiedenen Probenorten (I = 40 mA)

Tabelle 1. Liste der genauen Massenzahlen der in der Ar-HMDS-Glimmentladung nachgewiesenen Ionen:

m/z	SF	gemessene MZ	theoretische MZ
2	H_2^+		
12	C^+		
13	CH^+	13,008	13,0078
14		geringe Intensität	
15	CH_3^+	Annahme	15,0234
16	CH_4^+	16,0312	16,0312
18	$^{36}Ar^{++}$		
18	H_2O	18,0111	18,0105
25		geringe Intensität	
26	$C_2H_2^+$	26,0150	26,0157
27		geringe Intensität	
27	$C_2H_3^+$	27,0232	27,0234
28	CO^+	27,9949	27,9948
28	N_2^+	28,0061	28,0062
28	$C_2H_5^+$	28,0308	28,0313
29	C_2H^+	29,0385	29,0391
30	$C_2H_6^+$	30,0464	30,0469
36	$^{36}Ar^+$		
40	Ar^+		
43–147: entspricht dem HMDS-Spektrum [11]			
205	$Si_3O_2C_6H_{17}^+$	205,0530	205,0535
207	$Si_3O_2C_6H_{19}^+$	207,0691	207,0693
221	$Si_3O_2C_7H_{12}^+$	221,0848	221,0848
222	$^{28}Si_2{}^{29}SiO_2C_7H_{12}^+$	222,0853	222,0845

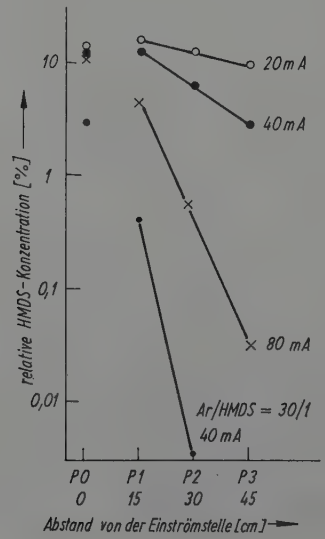


Abb. 2
Örtlicher Verlauf der relativen HMDS-Konzentration. (Der Wert für PO wurde aus den Gasdurchsätzen bestimmt)

In Tab. 1 befinden sich die genauen MZ und Summenformeln (SF) der Ionen, für welche aus Intensitätsgründen die genaue Massenzahlbestimmung (Peak-Matching) möglich war. Für die Messung der HMDS-Konzentration wurde angenommen, daß das Ion der MZ 147 (Basispeak: $(CH_3)_5Si_2O^+$) ausschließlich vom HMDS-Molekül gebildet wird, da die Aufbauprodukte eine zu geringe Intensität besitzen (Fehler $<5\%$). Abbildung 2 enthält den örtlichen Verlauf der HMDS-Konzentration in Abhängigkeit vom Entladungsstrom. Durch Blindversuche an einer reinen Ar-Entladung in einem bereits beschichteten Rohr und an einem Ar-HMDS-Gemisch ohne Entladung konnte festgestellt werden, daß alle hier diskutierten Ionen aus der Ar-HMDS-Entladung entstammen.

3.2. Schichtanalyse

Ein nicht normiertes Spektrum des HMDS-Schichtmaterials, wie es in ähnlicher Form bei allen untersuchten Proben auftrat, ist in Abb. 3 dargestellt. Der Massenbereich zwischen $m/z = 960$ und 1300 zeigt die gleiche Intensitätsverteilung wie oberhalb $m/z = 1300$; es ist jede Linie belegt und die Intensität fällt kontinuierlich mit wachsender MZ.

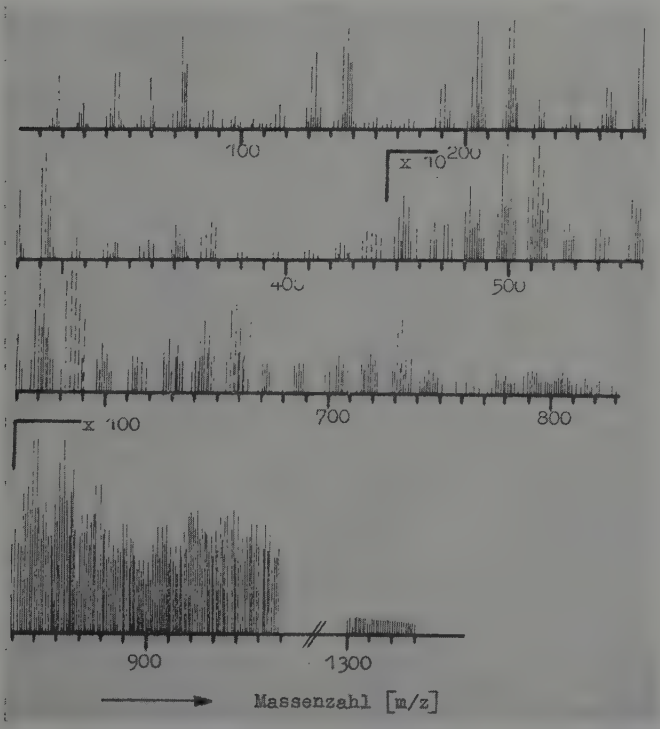


Abb. 3. Übersichtsspektrum des Schichtmaterials (Intensität in willk. Einheiten, gestrichelte Intensitäten – siehe Text)

Das Spektrum ist vereinfacht mit verschiedenen, willkürlich festgelegten Schwellwerten dargestellt. Tabelle 2 enthält die genauen MZ der Ionen, welche aufgrund ihrer Intensität auszumessen waren. Die HMDS-Fragmentionen sind nicht aufgeführt. In Abb. 4 sind die relativen Intensitäten der Ionen in Abhängigkeit vom Probenort für einen Entladungsstrom von 40 mA aufgezeichnet. Im Strombereich von 20 ... 80 mA werden ähnliche Spektren beobachtet. Die Intensitäten (>2%) sind auf den Basispeak des HMDS-Moleküls normiert.

Abbildung 5 enthält die relativen Intensitäten ausgewählter Ionen aus dem Schichtmaterial in Abhängigkeit von der Verdampfertemperatur.

Tabelle 2. Gemessene Massenzahlen, Summenformelvorschläge und Fehlerangaben der Ionen aus HMDS-Schichtmaterial

	MZ (gemessen)	Summenformel	Fehler der MZ (ME)
1	74,0505	$C_3H_{10}Si^+$	$-4 \cdot 10^{-3}$
2	75,0279	$C_2H_7SiO^+$	$+2 \cdot 10^{-3}$
3	131,0344	$C_5H_7O^+$	± 0
4	133,0128	$C_3H_9Si_2O_2^+$	$+2 \cdot 10^{-3}$
5	145,0869	$C_6H_{17}Si_2^+$	$-2 \cdot 10^{-5}$
6	149,0454	$C_4H_{13}Si_2O_2^+$	$-1 \cdot 10^{-5}$
7	189,0240	$C_5H_{13}Si_3O_2^+$	$-2 \cdot 10^{-3}$
8	189,0597	$C_6H_{17}Si_3O^+$	$+9 \cdot 10^{-4}$
9	191,0393	$C_5H_{15}Si_3O_2^+$	$+1 \cdot 10^{-3}$
10	191,0731	$C_6H_{19}Si_3O^+$	$-6 \cdot 10^{-4}$
11	203,0746	$C_7H_{19}Si_3O^+$	$+9 \cdot 10^{-5}$
12	205,0530	$C_6H_{17}Si_3O_2^+$	$-6 \cdot 10^{-4}$
13	205,0895	$C_7H_{21}Si_3O^+$	$-6 \cdot 10^{-4}$
14	207,0326	$C_5H_{15}Si_3O_3^+$	$-4 \cdot 10^{-4}$
15	207,0695	$C_6H_{19}Si_3O_2^+$	$+2 \cdot 10^{-4}$
16	219,1052	$C_8H_{23}Si_3O^+$	$-4 \cdot 10^{-4}$
17	220,1058	$C_8H_{23}^{28}Si_2^{29}SiO^+$	$-4 \cdot 10^{-4}$
18	221,0851	$C_7H_{21}Si_3O_2^+$	$-7 \cdot 10^{-4}$
19	222,0867	$C_7H_{21}^{28}Si^{29}SiO_2^+$	$-2 \cdot 10^{-3}$
20	223,0818	$C_7H_{21}^{28}Si_2^{30}SiO_2^+$	$+3 \cdot 10^{-5}$
21	223,1211	$C_9H_{25}Si_3O_2^+$	$-2 \cdot 10^{-4}$
22	263,0391	$C_7H_{19}Si_4O_3^+$	$-2 \cdot 10^{-3}$
23	263,0751	$C_8H_{22}Si_4O_2^+$	$-2 \cdot 10^{-3}$
24	265,0204	$C_6H_{17}Si_4O_4^+$	$+1 \cdot 10^{-5}$
25	277,0936	$C_6H_{16}Si_4O_2^+$	$+4 \cdot 10^{-4}$
26	279,0741	$C_8H_{23}Si_4O_3^+$	$+2 \cdot 10^{-3}$
27	279,1105	$C_9H_{27}Si_4O_2^+$	$+2 \cdot 10^{-3}$
28	280,0739	$C_8H_{23}^{28}Si_3^{29}SiO_3^+$	$+1 \cdot 10^{-3}$
29	281,0527	$C_7H_{21}Si_4O_4^+$	$+1 \cdot 10^{-3}$
30	281,0891	$C_8H_{25}Si_4O_3^+$	$+1 \cdot 10^{-3}$
31	293,1246	$C_{10}H_{29}Si_4O_2^+$	$-9 \cdot 10^{-5}$
32	294,1251	$C_{10}H_{29}^{28}Si_3^{29}SiO_2^+$	$+1 \cdot 10^{-3}$
33	295,1051	$C_9H_{27}Si_4O_3^+$	$+1 \cdot 10^{-3}$

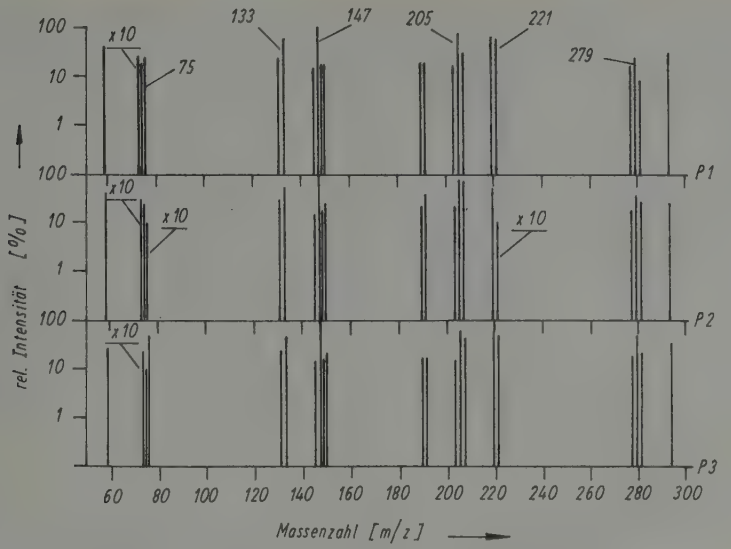


Abb. 4. Massenspektren des Schichtmaterials von verschiedenen Probenorten (I = 40 mA)

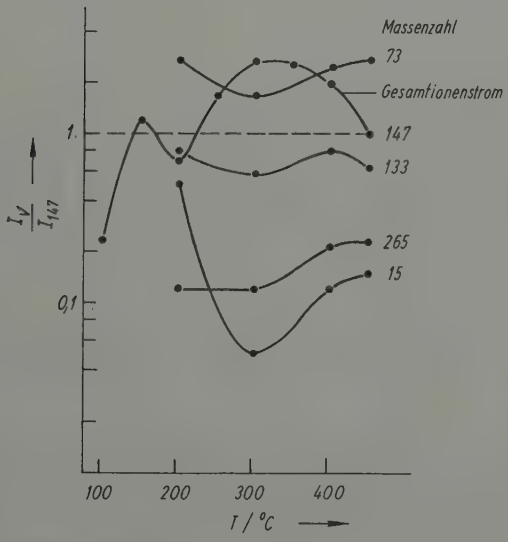


Abb. 5
Normierte Intensität ausgewählter Linien in Abhängigkeit von der Heizertemperatur. Gesamtionenstrom in relativen Einheiten

4. Diskussion

4.1. Neutralgasanalyse

Grundsätzlich lassen sich alle Spektren in drei Gebiete aufteilen, in welchen die Ionen und damit die Neutralteilchen durch charakteristische Bildungsmechanismen erzeugt

werden. Der erste Teil liegt unterhalb des Ar^+-Ions mit der MZ 40 und entsteht hauptsächlich durch dissoziative Ionisation von Ethan und Methan. Diese Substanzen konnten durch Spektrenvergleich und die genaue Massenzahlbestimmung identifiziert werden. Aus den Empfindlichkeitsangaben für Methan, Ethan und Argon in der Spektrensammlung [18] oder den Ionisierungsquerschnitten von BERAN und KEVAN [19] ergeben sich in Abhängigkeit vom Ort und der Entladungsstromstärke ähnliche relative Konzentrationen. Sie liegen für Ethan bei 2 ... 5% und für Methan bei 2 ... 7% (bezogen auf Argon). Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den Resultaten von WROBEL [20], der in der HMDS-Entladung höhere Ethankonzentrationen nachweisen konnte. Es schließt sich der vom HMDS-Molekül gebildete Bereich bis zur MZ 147 an. In der relativen Intensität gibt es bezüglich des HMDS-Moleküls eine starke Abweichung für das Ion mit der MZ 133. Im Neutralgas beträgt die relative Intensität 5 ... 70% in Abhängigkeit vom Probenort und vom Entladungsstrom, dagegen ergibt sich beim HMDS-Molekül ein Wert von 1,5% [12].

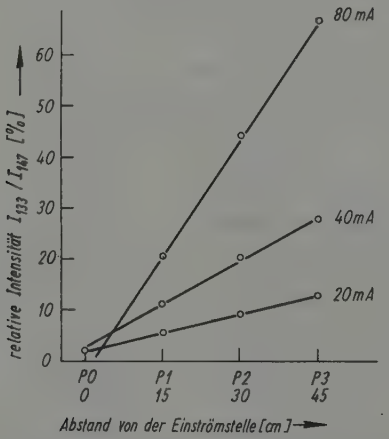


Abb. 6
Relative Intensität (MZ 133/147) als Funktion des Probenortes für verschiedene Entladungsströme

Abbildung 6 zeigt das Intensitätsverhältnis der MZ 133/147 als Funktion des Ortes für drei Entladungsströme.

Hier ist auch das Verhältnis für den Punkt PO (HMDS-Einströmstelle) eingezeichnet mit einem Zahlenwert, der dem des HMDS-Moleküls entspricht. Das Anwachsen der relativen Intensität des Ions $(CH_3)_3SiOSiCH_3H^+$ ist dann folgendermaßen zu erklären:

Entsprechend der Reaktionsgleichung (I) reagiert das Ion oder Radikal (1) mit dem im Entladungsvolumen vorhandenen Wasserstoff (Abb. 1) und bildet das Molekül (2), aus welchem in der Ionenquelle unter Abspaltung vorzugsweise einer Methylgruppe (Bindungsenergie Si—C: 2,5 eV, Si—H: 3,3 eV [21]) das vom HMDS-Molekül bekannte Ion der MZ 133 entsteht.

Die Konzentration des Moleküls (2) sollte sich bezüglich des HMDS-Moleküls mit wachsender Aufenthaltszeit (Probenort) im Entladungsrohr als auch mit dem Ent-

ladungsstrom vergrößern. Das ist eine Folge der in der gleichen Richtung verlaufenden HMDS-Abnahme (Abb. 2) und der damit verbundenen Zunahme des Reaktionspartners (1) und der Wasserstoffkonzentration im gesamten Entladungsvolumen.

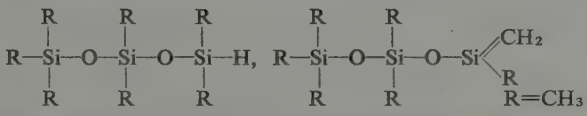
$$(CH_2)_3SiOSi(CH_3)_2^{(+),(*)} + H_2 \rightarrow (CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2H + H^{(+),(*)} \qquad (I)$$
$$(1) \qquad\qquad (2)$$

Als Aufbauprodukte konnten aus der Gasphase Moleküle nachgewiesen werden, welche in der Ionenquelle die Ionen der MZ 205, 207, 221 und 222 bilden.

Wird der vom HMDS-Molekül bekannte Zerfallsweg [11] auf den nächst höheren Siloxanbaustein, das Octamethyltrisiloxan $(CH_3)_8Si_3O_2$—MZ: 236 übertragen, so ergeben sich als Fragmentionen die in Tab. 1 aufgeführten Aufbauprodukte mit den MZ 221, 207 und 205 [Abb. 7, (III)].

Die Bildung des Basispeaks $m/z = 221$ steht in Übereinstimmung mit Literaturwerten [18].

Trotz der großen Fehlergrenze von 100% und mehr für Absolutmessungen in diesem Meß- und Massenbereich ergeben sich bis zu einem Faktor 10 vergrößerte relative Intensitäten für die Ionen der MZ 205 und 207 gegenüber den Verhältnissen im HMDS-Molekül (m/z: 131/133, [12]). Danach müssen neben Octamethyltrisiloxan weitere Aufbauprodukte, etwa der folgenden Struktur, zugelassen werden:



Diese Molekülstrukturen stehen in Übereinstimmung mit IR-Untersuchungen an HMDS-Glimmpolymerschichten [6], welche Si—H und CH_2-Bindungen nachweisen. Cyclische Verbindungen, z. B. Hexamethylcyclosiloxan $(CH_3)_6Si_3O_3$ mit einem Basispeak bei $m/z = 207$, scheiden durch die genaue Massenzahlbestimmung aus. Die Oligomere $(CH_3)_8Si_3O_2$ und, $(CH_3)_7Si_3O_2H$ konnten auch in [20] im Schichtmaterial nachgewiesen werden. Als Aufbauprozeß wird von den Autoren eine Ionen-Molekül-Reaktion zwischen dem HMDS-Ion mit MZ = 147 und dem HMDS-Molekül angenommen, bei der ein $(CH_3)_3Si^+$-Ion freigesetzt wird.

Mit Hilfe der Strömungsgeschwindigkeit von 10 cm/s läßt sich aus der räumlichen HMDS-Konzentrationsänderung durch

$$M = M_0 \, e^{-\frac{t}{\tau}}$$

entsprechend der Abb. 2 eine Zeitkonstante τ für den Abbau des HMDS-Moleküls ermitteln. In Abhängigkeit von der Entladungsstromstärke und vom Mischungsverhältnis ergeben sich folgende Werte:

Ar/HMDS = 9	1 : 20 mA	– 29 s
	40 mA	– 6,8 s
	80 mA	– 3,5 s
Ar/HMDS = 33	1 : 40 mA	– 1,5 s

Der Unterschied in den Zeitkonstanten für gleiche Ströme und verschiedene Zumischungen gibt einen Hinweis auf andere Abbaumechanismen für das HMDS-Molekül (Penningeffekt, Elektronenstoß).

4.2. Schichtanalyse

Die im folgenden dargestellten Strukturen sind Möglichkeiten, die sich aus den Ergebnissen der massenspektrometrischen Untersuchungen ergeben und die entwickelt wurden unter Beachtung der Ergebnisse der IR-Spektroskopie an diesen Schichten [6].

Das Massenspektrum des HMDS-Schichtmaterials ähnelt bis zur Masse 162 (Molekulargewicht des HMDS) in starkem Maße dem Spektrum des HMDS-Moleküls.

Diese Tatsache wird einerseits eine Folge des Einbaus unzerstörter HMDS-Moleküle in das Schichtmaterial sein und deutet andererseits darauf hin, daß die Polymerschicht aus größeren, HMDS-ähnlichen Bruchstücken aufgebaut ist. Abweichungen lassen sich wie bei der Neutralgasanalyse durch Si—H-Verbindungen

$$(CH_3)_3SiH^+ \quad (MZ = 74),$$

durch Schichtwachstum über CH_2-Gruppen

$$(CH_3)_3SiCH_2Si(CH_3)_2^+ \quad (MZ = 145)$$

und die ebenfalls durch IR-Untersuchungen bestätigten Si—OH-Gruppen

$$(CH_3)_3SiOSiCH_3OH^+ \quad (MZ = 149)$$

erklären. Das starke Anwachsen der Ionen mit $m/z = 73$ ist auf die vielfältigen Entstehungsformen aus fast allen Aufbauprodukten zurückzuführen. Lineare und ringförmige Verbindungen [22] bilden $(CH_3)_3Si^+$ mit einer relativen Intensität zum Basispeak $m/z = 147$ (M^+—CH_3) bis zu 80%.

Die relativen Intensitäten zeigen in Abhängigkeit von Ort und Entladungsstrom nur geringfügige Abweichungen (siehe auch Abb. 4).

Dieses hat seine Ursache in der Tatsache, daß bis 250 °C aus allen Proben genügend Polymerbausteine entweichen und die Normierung zu weitgehend ähnlichen Spektren führt. Andererseits ist es aber auch ein Ausdruck für ähnliche Strukturbausteine in den einzelnen Proben und die erwarteten Unterschiede treten im Massenspektrum nicht so deutlich wie in der IR-Spektroskopie auf [6].

Das Massenspektrum des HMDS-Schichtmaterials (Abb. 3) zeichnet sich durch eine große Linienvielfalt aus. Die Intensitäten der Ionen ändern sich oberhalb $m/z = 190$ periodisch mit einem Abstand von 14, 15 oder 16 ME zwischen den Maxima. Denes [23] untersuchte massenspektrometrisch die Struktur von Glimmpolymeren aus Octamethylcyclotetrasiloxan bis zur Masse 1000 und fand ebenfalls periodische Intensitätsschwankungen mit einem Maximaabstand von 15 ME. In dem gemessenen Spektrum müssen neben 15 auch 14 und 16 ME zugelassen werden.

Demnach erfolgt eine regelmäßige Anlagerung von CH_3-Gruppen und auch von CH_2-Gruppen und O- bzw. Si-Atomen.

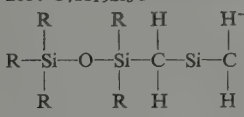
Die in der Tab. 2 angegebenen Summenformeln der Aufbauprodukte lassen sich unter Benutzung folgender Vorkenntnisse zu Strukturformeln entwickeln:

1. Durch die geringe Elektronenenergie in der Glimmentladung ist die Fragmentierung des HMDS-Moleküls gering [12].
2. IR-spektroskopische Untersuchungen [6, 9] deuten auf eine große Häufigkeit der Si—O—Si-Bindung hin und auf das Vorhandensein von Si—$(CH_3)_2$, Si—H- und Si—OH-Gruppen.

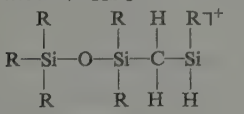
In Tab. 3 befinden sich die Strukturvorschläge der intensivsten Ionen geordnet nach ihren Massenzahlen.

Tabelle 3. Strukturvorschläge ausgewählter Ionen des HMDS-Schichtmaterials (R ≙ CH_3)

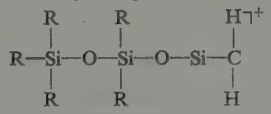
203: $C_7H_{19}Si_3O^+$



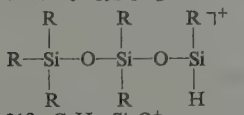
205: $C_7H_{21}Si_3O^+$



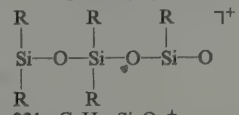
205: $C_6H_{17}Si_3O_2^+$



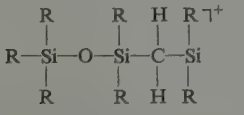
207: $C_6H_{19}Si_3O_2^+$



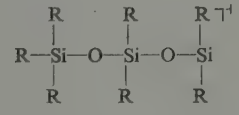
207: $C_5H_{15}Si_3O_3^+$



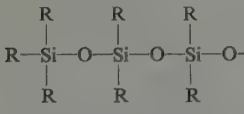
219: $C_8H_{23}Si_3O^+$



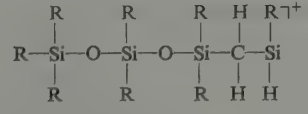
221: $C_7H_{21}Si_3O_2^+$



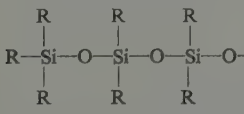
279: $C_8H_{23}Si_4O_3^+$



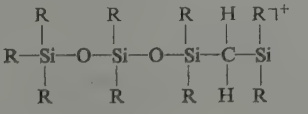
279: $C_9H_{27}Si_4O_2^+$



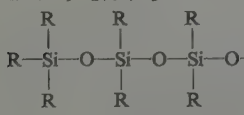
281: $C_8H_{25}Si_4O_3^+$



293: $C_{10}H_{29}Si_4O_1^+$



295: $C_9H_{27}Si_4O_3^+$



Für das Verständnis der Spektren muß neben den Aufbaureaktionen unter der Wirkung des Plasmas in gleichem Maße die Fragmentierung der Polymermoleküle in der Ionenquelle in Betracht gezogen werden. Vorausgesetzt wird wiederum das vom HMDS bekannte Zerfallschema.

Sehr intensive Ionen befinden sich im Aufbauspektrum bei den Massenzahlen 203, 205, 207, 277, 279, 281, 293 und 295. Durch Hinzufügen einer Methylgruppe kann auf die Moleküle geschlossen werden, welche nach dem HMDS-Schema zerfallen. Die sich ergebenden Fragmentionen bestimmen eindeutig das Spektrum in diesem Massenbereich, in welchem aus Intensitätsgründen noch eine Massenzahlbestimmung möglich ist. In Abb. 7 sind die Vorstellungen zur Bildung der einzelnen Ionenarten zusammengestellt. Sämtliche Ionen, welche in den vier Zerfallsschemen angegeben sind, ließen sich bekanntlich ausmessen, auch die Massendubletts der MZ = 205 und 279.

In [20] wird im wesentlichen ausgehend von den Ergebnissen der IR-Spektroskopie die Möglichkeit von $—CH_2-$ bzw. $—(CH_2)_3-$Gruppen zwischen den Si-Atomen behandelt. Durch die Nutzung der hochauflösenden Massenspektrometrie wird hier die Existenz von CH_2-Gruppen in Pyrolyseprodukten der Plasmapolymerschichten bestätigt.

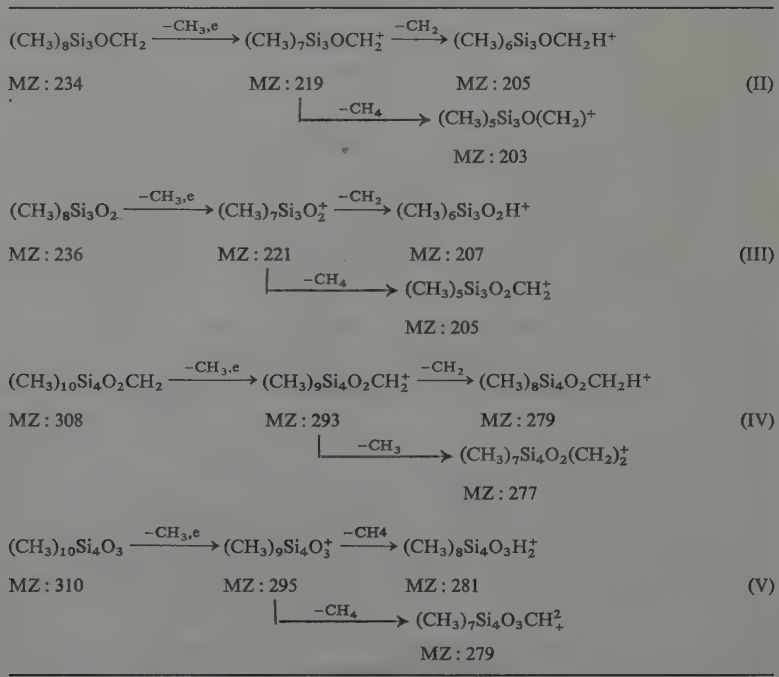


Abb. 7. Vereinfachtes Zerfallsschema der wichtigsten Aufbauprodukte

Intensive Ionen der MZ 219, 221, 293 und 295 ergeben gegenüber dem HMDS Basispeak einen Massenzahlzuwachs von 72, 74, 146 bzw. 148 ME, welche folgenden Strukturelementen entsprechen:

$$—CH_2Si(CH_3)_2 - (MZ = 72), \qquad —OSi(CH_3)_2 - (MZ = 74),$$

$$—CH_2Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2 - (MZ = 146),$$

$$—OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2 - (MZ = 148).$$

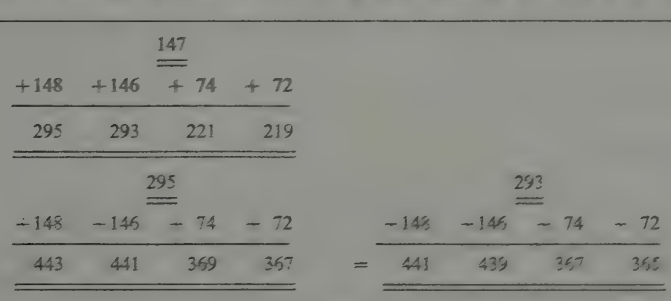
Diese Massenzahladdition kann entsprechend Abb. 8 weitergeführt werden, und man erhält dadurch Massenzahlen von Ionen, welche im Spektrum der Abb. 3 deutlich in ihrer Intensität hervortreten.

Die Vielzahl der weiteren Ionen im Massenspektrum kann durch stärkere Fragmentierung des Monomeren in der Entladung, Einbau in die Schicht und durch die vielfältigen Zerfallsmöglichkeiten der Polymerbausteine erklärt werden, was oberhalb von etwa 800 ME zu einem fast kontinuierlichen Spektrum führt.

Abbildung 5 zeigt den auf die Intensität der Ionen mit $m\,z = 147$ bezogenen Anteil der einzelnen Ionen für Heiztemperaturen von 200 ... 450 °C.

Deutlich tritt der große Ionenstrom des Ions der MZ-73 hervor. Das Absinken sämtlicher Ionen bis etwa 300 °C kann auf die Verdampfung niedermolekularer HMDS-ähnlicher neutraler Bausteine zurückgeführt werden.

Für Temperaturen größer 300 °C darf nicht nur einfache Verdampfung, sondern eine thermische Zersetzung als wirksamer Prozeß angenommen werden, d. h., es kommt zu



Massenzahlen ($m\,z$)

1. 365	9. 443	17. 587	25. 731
2. 367	10. 509	18. 589	26. 733
3. 368	11. 511	19. 591	.
4. 369	12. 513	20. 657	.
5. 435	13. 515	21. 659	usw.
6. 437	14. 517	22. 661	
7. 439	15. 583	23. 663	
8. 441	16. 585	24. 665	

Abb. 8. Schema zur Berechnung der Massenzahlen von intensiven Ionen aus dem Schichtmaterial und Liste von berechneten Massenzahlen

chemischen Reaktionen, welche eine Lösung von größeren Bruchstücken aus dem Polymerverband erlauben. Das steht in Übereinstimmung mit den derivatographischen Untersuchungen zur thermischen Stabilität des Schichtmaterials [7].

5. Zusammenfassung

Die Neutralgas- und Schichtproben wurden gleichzeitig an einem durchströmten Entladungssystem gewonnen.

Durch die Analysen der einzelnen Proben mit dem hochauflösenden MS MCH 1310 kann aus den Spektren durch die genaue Massenzahlbestimmung eine Identifizierung der intensiveren Ionen vorgenommen werden.

Im Neutralgas treten neben Ethan, Methan und HMDS bereits Aufbauprodukte auf, welche durch Verbindung einzelner HMDS-Fragmente über —O-Brücken entstehen. Der zeitliche Abfall der HMDS-Konzentration ergibt Zeitkonstanten für die HMDS-Zersetzung in Abhängigkeit von der Zumischung und dem Entladungsstrom zwischen 1,5 und 20 s.

Die Analyse des Schichtmaterials zeigt, daß die Polymerbausteine aus fast vollständig erhaltenen HMDS-Gruppen bestehen. Das Kettenwachstum geschieht über Sauerstoff- und Kohlenwasserstoffbrücken. Ob es sich um gradlinige oder verzweigte Polymerketten handelt, ist mit diesen Untersuchungen allein nicht zu klären. Die Orts- und Stromabhängigkeit der Spektren ist in dem für die Untersuchungen zugänglichen Temperaturbereich (100 ... 450 °C) der Verdampferampulle gering. Ab etwa 300 °C kommt es bereits zu einer thermischen Zersetzung des Schichtmaterials.

Die Untersuchungen zeigen, daß unter den gegebenen Plasmabedingungen die Zersetzung des Monomers gering ist, was bei der Entwicklung von Vorstellungen zum Schichtwachstum zu beachten ist.

Schrifttum

[1] Bell, A. T., und J. R. Hollahan: Techniques and Applications of Plasma Chemistry. New York: 1974.
[2] Drost, H.: Plasmachemie, Prozesse der chemischen Stoffwandlung unter Plasmabedingungen. Berlin: 1978.
[3] Möller, W., M. Schmidt, R. Seefeldt und R. Wilberg: Beitr. Plasmaphys. **24** (1984) 629.
[4] Hamann, C., und G. Kampfrath: Vacuum **34** (1984) 1053.
[5] Schmidt, M.: Beitr. Plasmaphys. **13** (1973) 347.
[6] Möller, W., und M. Schmidt: Beitr. Plasmaphys. **17** (1977) 121.
[7] Möller, W., M. Schmidt und A.-C. Schmidt: Plaste und Kautschuk **24** (1977) 622.
[8] Möller, W., und M. Schmidt: Plaste und Kautschuk **25** (1978) 393.
[9] Möller, W., und M. Schmidt: Plaste und Kautschuk **25** (1978) 635.
[10] Schmidt, M., R. Seefeldt und G. Pohle: Journ. de Phys. C7, n°7, T 40 (1979) 461.
[11] Seefeldt, R.: Dissertation A Ernst-Moritz-Arndt Universität Greifswald 1985.
[12] Seefeldt, R., W. Möller und M. Schmidt: Z. phys. Chemie, Leipzig **266** (1985) 4.
[13] Wickleder, K.-H., H. U. Poll und H. J. Tiller: „Polymere Schichten" in Organische Festkörper und dünne Schichten. C. Hamann (Herausgeber) Leipzig 1978.
[14] Deutsch, H.: Beitr. Plasmaphys. **17** (1977) 343.
[15] Bell, A. T.: Proceedings of the XIII ICPIG, Invited Lectures, Berlin 1977, 19.

[16] Yasuda, H.: Symposium International de Chemie des Plasmas, Conferences invitees, Limoges 1977.
[17] Kienitz, H.: Massenspektrometrie, Weinheim, Bergstr., 1968.
[18] Eight Peak Index of Mass Spectra, AWRE, Aldermaston, Reading R 674 PR, UK 1974, Vol. 1–3.
[19] Beran, J. A., und L. Kevan: J. Phys. Chem. **73** (1969) 3866.
[20] Wrobel, A. M., M. Kryszewsky und M. Gazicki: J. Macromol. Sci.-Chem. **A 20** (1983) 583.
[21] Noll, W.: Chemie und Technologie der Silicone. Weinheim, Bergstr. 1960.
[22] Orlow, W. J. U., und M. W. Gurjev: Chimia Vysok. Energ. **2** (1968) 497.
[23] Denes, F., C. Ungurenasu und J. Haiduc: Europ. Polym. J. **6** (1970) 1155.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · 270 (1989) 2 · S. 442–447

Department of Chemistry, Dr. H. S. Gour University, Sagar (M. P.) India

Short Communication

The Silver (I) Ion-Catalysed Oxidation of Maleic Acid by the Peroxodisulphate Ion

By **Girdhari Lal Agrawal**[1]

With 3 Figures and 5 Tables (Received 6th November 1986)

Abstract

The silver (I) ion-catalaysed oxidation of maleic acid by the peroxodisulphate ion was carried out in aqueous solution. The rate is independent of the concentrations of maleic acid but first order dependent with respect to the concentrations of $S_2O_8^{2-}$ and Ag(I). The rate of reaction is affected to an appreciable extent by added acrylonitrile. Activation parameters have been evaluated from the Arrhenius plot. The results are discussed in terms of a mechanism in which the reaction proceeds with a chain mechanism.

Peroxodisulphate oxidations of organic as well as inorganic compounds in the presence of metal ions, have been examined in recent years [1–3]. Oxidation of acrylic acid in the presence of Ag^+ ion has shown that this reaction can best be described in terms of a mechanism involving free radical [4]. It is of considerable interest to examine whether the same mechanism is operative in the case of other unsaturated acids. The study reported in this paper deals with the silver (I) ion-catalysed oxidation of maleic acid by $S_2O_8^{2-}$. The rate of oxidation of maleic acid by $S_2O_8^{2-}$ in the absence of silver(I) was slow as reported in the previous paper [4].

Materials and Method

A stock solution of maleic acid was prepared by dissolving in double distilled water. Standard solutions of potassium peroxodisulphate was prepared just before use to avoid any decomposition. Other reagents were silver nitrate (A.R.), potassium chloride and acrylonitrile. The working solution was prepared by dilution with redistilled water.

Measurement of the Reaction Rate

Rate measurements were carried out in aqueous solutions under pseudo first order conditions. The solutions of $S_2O_8^{2-}$, maleic acid and the Ag(I) were each kept in a thermostat (adjustable upto $\pm 0.1°C$) to obtain the thermal equilibrium. In each experiment required quantity of maleic acid and silver nitrate were pipetted in a conical flask. The reaction was initiated by running the required volume of potassium peroxodisulphate. The progress of the reaction was followed by estimating the unreacted peroxodisulphate by iodometric procedure [5–6].

[1] Dr. G. L. Agrawal, Department of Chemistry, Dr. H. S. Gour University, Sagar (M.P.), 470003, India.

Since the self decomposition of peroxodisulphate at this temperature is appreciable in presence of catalyst, the rate of self decomposition was studied simultaneously and the rate of disappearance of $S_2O_8^{2-}$ due to maleic acid was evaluated by subtracting the rate constants of self decomposition from the observed value of rate constant.

Stoichiometry and Product Analysis

Solutions of maleic acid, Ag(I) and $S_2O_8^{2-}$ were allowed to react for five hours at 50 °C. It was found that one mole of $S_2O_8^{2-}$ oxidises one mole of maleic acid in the presence of silver(I) ions when there is a large excess of $S_2O_8^{2-}$.

$$COOH = CHCOOH + S_2O_8^{2-} + H_2O \xrightarrow{Ag(I)} CH_3CHO + 2\,CO_2 + 2\,HSO_4^-.$$

The stoichiometry suggests, the formation of aldehyde as the oxidation product. This has been confirmed by spot test [7].

Order of Reaction

In order to examine the effect of $S_2O_8^{2-}$ concentration on the rate, the reaction was carried out at five different initial concentrations of $S_2O_8^{2-}$. The plot of apparent rate vs the $S_2O_8^{2-}$ concentration shows a straight line (Table 1). This behaviour indicates that the oxidation rates were first order with respect to $S_2O_8^{2-}$ concentration.

Table 1. Effect of varying $[S_2O_8^{2-}]$ on the rate of oxidation
{[Maleic acid] = 0.20 M; $[AgNO_3] = 2.0 \times 10^{-4}$ M; temp. = 50 °C}

$[S_2O_8^{2-}] \times 10^2$ M	4.0	2.5	1.5	1.0	0.5
$-dc/dt \times 10^6$ [mol min^{-1}]	64.6	50.4	28.5	17.9	9.01
$k_1 \times 10^3$ [min^{-1}]	1.616	1.826	1.903	1.786	1.818
$k_2 \times 10^3$ [litre mol^{-1} min^{-1}]	8.08	9.13	9.515	8.93	9.08

Table 2. Effect of varying [maleic acid] on the rate of oxidation
{$[S_2O_8^{2-}] = 0.02$; $[AgNO_3] = 2.0 \times 10^{-4}$ M; temp. = 50 °C}

[Maleic acid] $\times 10^2$ M	2.0	2.5	5.0	10.0	20.0
$k_1 \times 10^3$ [min^{-1}]	1.906	1.913	1.90	1.97	2.03

Table 3. Effect of varying [Ag(I)] on the rate of oxidation
{[Maleic acid] = 0.20 M; $[S_2O_8^{2-}] = 0.02$ M; temp. = 50 °C}

$[AgNO_3] \times 10^4$ M	0.5	1.0	1.5	3.0	4.0
$k_1 \times 10^3$ [min^{-1}]	0.613	1.386	1.823	3.03	4.38
$\frac{k_1}{[AgNO_3]}$	0.122	0.138	0.127	0.101	0.109

As shown in Table 2, the pseudo first order rate constant did not change indicating zero order dependence with respect to [maleic acid]. Furthermore it was confirmed that the oxidation rates were first order with respect to silver(I) ion concentration (Table 3). A plot of $\log_{10} k_1$ vs Ag(I) is a straight line showing linear relationshop (Fig. 1).

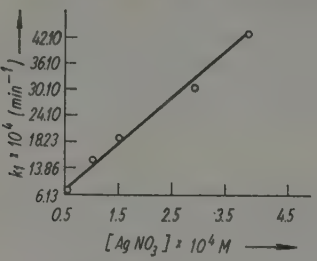


Fig. 1.

Effect of Ionic Strength

The effect of ionic strength on the rate of oxidation was investigated by varying the concentration of KCl. The rate constant decreases with increase in the ionic strength of the medium (Table 4). Similar results have been observed in the case of silver catalysed oxidation of maleic acid [8] and glutamic acid [9] by $S_2O_8^{2-}$ ion. A plot of $\log_{10} k_1$ vs $\sqrt{\mu}$ is a straight line having a negative slope (Fig. 2) indicating that the negative salt effect is of primary type.

Table 4. Effect of varying ionic strength on the rate of oxidation
{[Maleic acid] = 0.2 M; $[S_3O_8^{2-}] = 0.02$ M; $[AgNO_3] = 2.0 \times 10^{-4}$ M; temp. 50 °C}

[Kcl] × 10^2 M	$k_1 \times 10^3$ [min^{-1}]	$-\log_{10} k_1$	μ	$\mu^{1/2}$
0	1.680	2.7747	0.23	0.479
5	1.520	2.8181	0.28	0.529
10	1.268	2.8690	0.33	0.574
15	1.100	2.9586	0.38	0.616
20	1.030	2.9872	0.43	0.655

Influence of Radical Trap

Acrylonitrile, an efficient radical scavenger for sulphate radical ions [10] was found to initiate the vinyl polymerisation and retard the raction to an appreciable extent when added to the reaction mixture. This suggests that the reaction follows a radical mechanism.

Thermodynamic Parameters

The temperature dependence of the reaction in the range 45–60°C is shown in Table 5. A plot of $\log_{10} k_1$ vs $1/T$ is linear showing that Arrhenius equation is followed (Fig. 3).

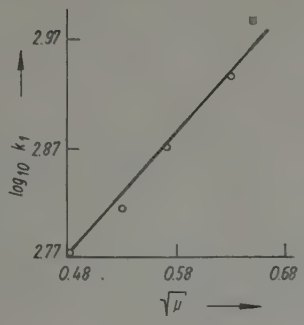


Fig. 2.

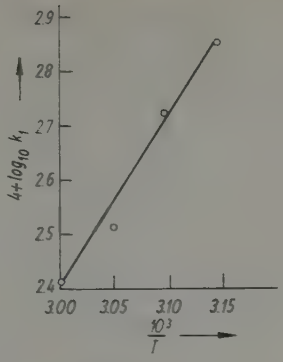


Fig. 3.

Table 5. Thermodynamic parameters
[Maleic acid] = 0.10 M; $[S_2O_8^{2-}]$ = 0.02 M; $[AgNO_3] = 2.0 \times 10^{-4}$ M

Temp. [°C]	$k_1 \times 10^3$ [min^{-1}]	E [kcal mol^{-1}]	ΔS^+ [cal deg mol^{-1}]	ΔH^+ [kcal/mol]	ΔG^+ [kcal/mol]
45	1.422	16.136 (45–55°C)	−29.42	13.448	22.80
50	1.897	—	−29.58	13.438	22.99
55	3.093	15.753 (50–60°C)	−29.28	13.428	23.00
60	3.964	—	−29.48	13.418	23.25

Av. value = 15.94
From graph = 14.08

Discussion

The experimentally observed kinetic law for this reaction is represented by eq. 1

$$-\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k[Ag(I)][S_2O_8^{2-}] \quad (1)$$

representing that the velocity at any instant is largely proportional to the peroxodisulphate ion and the silver(I) concentration.

The rate determining step in the silver(I) ion catalysed oxidation reaction of maleic acid by $S_2O_8^{2-}$ must be the reaction between silver(I) ion and $S_2O_8^{2-}$, since the oxidation rate is first order with respect to the concentrations of both $S_2O_8^{2-}$ and silver(I) ions. The negative salt effect also indicates that the rate determining step is between two oppositely charged ions [11].

The evidence obtained for free radical formation suggests a chain mechanism. The

path for the oxidation of maleic acid may be represented by Eqs. given below:

$$Ag(I) + S_2O_8^{2-} \xrightarrow[\text{slow}]{k_1} Ag(II) + SO_4^{2-} + SO_4^{\cdot -}, \tag{2}$$

$$Ag(I) + SO_4^{\cdot} \xrightarrow[\text{fast}]{k_2} Ag(II) + SO_4^{2-}, \tag{3}$$

$$HOOC{=}CHCOOH + Ag(II) \xrightarrow[\text{fast}]{k_3} Ag(I) + H^+ + HOOC.CH{=}CHCOO^{\cdot}, \tag{4}$$

$$HOOC{=}CHCOO^{\cdot} + S_2O_8^{2-} + H_2O \xrightarrow{k_4} \underset{\displaystyle |}{\underset{\displaystyle CHO}{CH_2COOH}} + CO_2 + HSO_4^- + SO_4^{\cdot -}, \tag{5}$$

$$HOOC{=}CHCOO^{\cdot} + SO_4^{\cdot -} + H_2O \xrightarrow{k_5} \underset{\displaystyle |}{\underset{\displaystyle CHO}{CH_2COOH}} + HSO_4^-, \tag{6}$$

$$\underset{\displaystyle |}{\underset{\displaystyle CHO}{CH_2COOH}} \rightarrow CH_3CHO + CO_2. \tag{7}$$

Thus the rate of disappearance of $[S_2O_8^{2-}]$ will be obtained by eq. (8)

$$-\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k_1[Ag(I)]\,[S_2O_8^{2-}] + k_4[HOOCCH{=}CHCOO^{\cdot}]\,[S_2O_8^{2-}]. \tag{8}$$

Assuming the steady state condition with respect to Ag(II), $SO_4^{\cdot -}$ and

$$HOOC.CH{=}CHCOO^{\cdot},$$

we obtain

$$[HOOC.CH{=}CHCOO^{\cdot}] = \left(\frac{k_1k_2}{k_4k_5}\right)^{1/2}[Ag(I)], \tag{9}$$

$$-\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k_1[Ag(I)]\,[S_2O_8^{2-}] + k_4\left(\frac{k_1k_2}{k_4k_5}\right)^{1/2}[Ag(I)]\,[S_2O_8^{2-}]$$

$$= k[Ag(I)]\,[S_2O_8^{2-}]$$

where

$$k = k_1 + k_4\left(\frac{k_1k_2}{k_4k_5}\right)^{1/2}.$$

Acknowledgement

The author thanks Prof. S. P. BANERJEE, Head, Department of Chemistry for providing research facilities.

References

[1] HOUSE, D. A.: Chem. Revs. **62** (1962) 185.
[2] WILLMARTH, A. K., and M. HAIM: In: Mechanism of oxidation of peroxydisulphate ion in peroxide Reaction Mechanism. (Ed. J. O. EDWARDS) New York 1962, p. 175.
[3] BUIST, C. J.: In: Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. VI (Ed. C. H. BAMFORD) Elsevier, New York 1972, 456.
[4] AGRAWAL, G. L.: Z. phys. Chemie, Leipzig **264** (1984) 691.
[5] KOLTHOFF, I. M., and E. M. KARR: Anal. Chem. **25** (1953) 298.
[6] GUPTA, Y. K., and R. K. NIGAM: J. Indian Soc. **37** (1960) 125.
[7] FEIGLE, F.: Spot test in organic analysis, New York: Elsevier Publishing Co. 1956, p. 203.
[8] AGRAWAL, G. L., and BHATTACHARYA: Bull. Chem. Soc. Japan **43** (1970) 598.
[9] SHRIVASTAVA, S. P., and B. B. L. MATHUR: J. Indian Chem. Soc. **56** (1979) 991.
[10] KOLTHOFF, I. M., E. J. MEEHAN and E. M. KARR: J. Amer. Chem. Soc. **75** (1953) 1439.
[11] LAIDLER, K. J.: Chemical Kinetics. Tata-McGraw Hill, India 1965, p. 220.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · 270 (1989) 2 · S. 448

Buchbesprechungen

Computational Systems – Natural and Artificial. Ed. HAKEN, H., Berlin/Heidelberg/New York/London/Paris/Tokio: Springer-Verlag 1987, p. 215.

The book contains the invited papers of an international symposium held in May 1987. Among the authors are scientists from physics, neurobiology and computer science. In his introduction H. HAKEN gives an overview over the relationship between synergetics and computational systems. As an example he discusses the synergetic computer model and its application to recognition problems in detail. In the second chapter several authors present new results from investigations of biological computational systems as for example the visual system and the brain. In the next chapter the process of pattern formation from the point of view of synergetics and its relationship to pattern recognition is discussed.

Three contributions deal with spin glass models for associative memories. Especially the usage of such models for error correction, classification and pattern recognition is explained in great detail. After this theoretical physics approach to computational systems the possibilities for the construction of real physical devices with computational abilities are discussed. The two examples considered here are quantum computers and lasers.

The chapter General Computational Processes deals with the use of thermodynamically coupled processors for pattern processing and with the link between synergetical effects like chaos and intermittency and computational processes.

In the last chapter an example from robotics is discussed. The book gives an review about several important trends in the field of computational systems. Therefore it is well suited for scientists who want to get an idea of the new trends in this field. As a disadvantage it might appear that most of the authors do not refer to the other works in this book. But as said in the preface it is still necessary to bring the several fields of natural and artificial computation together. The book is in this direction.

T. Boseniuk

Verantwortlich für die Schriftleitung: Prof. Dr. W. Ebeling, Sektion Physik der Humboldt-Universität zu Berlin, Invalidenstraße 42, Berlin, DDR-1040, und Prof. Dr. W. Schirmer, Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Rudower Chaussee 5, Berlin-Adlershof, DDR-1199 / Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Sternwartenstraße 8, Leipzig, DDR-7010, Fernruf 29 31 58/59. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 1339 vom Presseamt beim Vorsitzenden des Ministerrates der Deutschen Demokratischen Republik.
Printed in the German Democratic Republic.
Satz und Druck: INTERDRUCK Graphischer Großbetrieb Leipzig, Betrieb der ausgezeichneten Qualitätsarbeit, III/18/97 Leipzig, DDR-7010.
Artikel-Nr. (EDV) 17923
Jahresbezugspreis Ausland 240,– · Einzelheftpreis Ausland DM 40,–
Die Bezugspreise für das Ausland gelten ausschließlich Mehrwertsteuer, Verpackung und Versand.
01100

Inhalt

H. Spindler and J. Kärger: The Fractal Dimension as a Characteristic for Catalysts. 3. Mass Transfer and Fractality in Gas-Solid Reactions. With 4 Fig. and 1 Tab. (Received 30. 8. 88) .. 225

U. Löser, K. Scherzer und K. Weber: Abschätzung kinetischer Daten für H-Transferreaktionen mit Hilfe der „Bond Strength-Bond Length (BSBL)"-Methode. Mit 4 Tab. (Eing. 7. 1. 88) 237

V. Múčka: Some Results of the Study of the Two-Component Oxide Catalysts Tested by Hydrogen Peroxide Decomposition. With 5 Fig. and 4 Tab. (Received 2. 2. 87; in rev. version 23. 4. 87).. 246

C.-R. Kramer: Statistische Untersuchungen zwischen Substituentenkonstanten. VIII. Zur Natur und Additivität Taftscher E_s-Konstanten von C_nH_{2n+1}-Gruppen, 2. Teil. Mit 4 Abb. und 2 Tab. (Eing. 6. 4. 87) 257

C.-R. Kramer: Statistische Untersuchungen zwischen Substituentenkonstanten. IX. Zur Natur und Additivität Taftscher E_s-Konstanten von C_nH_{2n+1}-Gruppen, 3. Teil. Mit 1 Abb. und 3 Tab. (Eing. 15. 4. 87) 271

M. Bülow and R. M. Marutovsky: Mutual Influences of Mixture Components During their Simultaneous Mass Transfer in Microporous Sorbents. With 2 Fig. and 2 Tab. (Received 19. 6. 87) 282

E. Fernández-Sánchez, J. A. García-Domínguez, M. J. Molera and J. M. Santiuste: Low Temperature Gas-Phase Combustion of Ethylal in the Presence of $^{18}O_2$. With 1 Tab. (Received 20. 3. 87) 289

V. K. Gupta: Thermodynamic and LFER Studies for the Ag(I) Catalysed Oxidation of Phenols by Peroxydisulphate Ion in Acetone–Water Medium. With 3 Fig. and 3 Tab. (Received 18. 12. 86) 297

M. Mühlenbruch und G. Figurski: Das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht der binären Systeme Acetaldehyd/Propylenoxid, Acetaldehyd/Methylformiat und Propylenoxid/Propanol-2 bei 101,325 kPa. Mit 3 Abb. und 7 Tab. (Eing. 21. 5. 87) 305

I. Avramov and I. Gutzow: Vapour Pressure of Undercooled Melts. With 6 Fig. (Received 7. 5. 87) 315

M. Müller, D. Ohms, W. Schneider und K. Wiesener: Charakterisierung poröser Materialien für elektrochemische Systeme. Teil 4: Physikochemische Untersuchungen von kommerziellen Braunsteinsorten für den Einsatz in aprotischen Lithium-Braunstein-Zellen. Mit 13 Abb. und 2 Tab. (Eing. 25. 5. 87) 321

B. Vieth, W. Jugelt und F. Pragst: Elektrosynthese von 2,2′-Dinitrodibenzyl aus 2-Nitrobenzylbromid. Mechanistische und präparative Untersuchungen. Mit 10 Abb. und 3 Tab. (Eing. 18. 3. 88) 338

M. Barto, I. Hyánek and O. Zajacová: Dynamical Behavior of two Pseudohomogeneous Continous Stirred Tank Reactors in Series with Catalytic Reaction and Catalyst Deactivation. With 9 Fig. and 1 Tab. (Received 27. 10. 86; in rev. version 25. 4. 87) 353

R. Ponec: Topological Aspects of Chemical Reactivity. Substituent Effect on the Validity of Woodward-Hoffmann Rules. With 4 Fig. (Received 20. 7. 87) 365

P. Beneitez and S. Ayllon: Studies of Chromium(III)-Gluconate Complexes in Acidic Solutions by Liquid-Liquid Extraction. With 2 Fig. and 1 Tab. (Received 21. 12. 87) 377

E. Görlich: The Effective Nuclear Charges and their Relation to the Pauling's Electronegativity Scale. With 3 Fig. and 3 Tab. (Received 21. 11. 86) 384

L. Pohlmann, S. Friedrich, V. M. Starov, A. Grossmann und L. Kuhnert: Ein mechanistisches Modell der Auflösung von oligomeren Phenolformaldehydharzen in basisch-wäßrigen Medien. Mit 3 Abb. (Eing. 14. 8. 87) 389

M. Barto and I. Hyánek: Investigation of Dynamical Behavior of Catalytic Reactors with Catalyst Deactivation by Singular Perturbation Method. With 10 Fig. and 3 Tab. (Received 27. 10. 86; in rev. version 30. 3. 87) 401

U. R. Chaudhari and B. Madhava Rao: Kinetic and Analytical Studies of Oxidation of Gallic Acid with Ammonium Hexanitratocerate(IV). With 7 Fig. and 1 Tab. (Received 26. 11. 86) ... 412

K.-H. Feller, R. Gadonas and V. Krasauskas: Picosecond Absorption Spectroscopy of a Short-living Polymethine Photoisomer. With 5 Fig. and 1 Tab. (Received 19. 8. 87) 421

R. Seefeldt und M. Schmidt: Massenspektrometrische Neutralgas- und Polymerschichtanalyse an der Niederdruckglimmentladung im Argon-Hexamethyldisiloxan-Gemisch. Mit 8 Abb. und 3 Tab. (Eing. 19. 2. 87; in rev. Fass. 10. 6. 87) 427

Kurze Mitteilung

Girdhari Lal Agrawal: The Silver (I) Ion-Catalysed Oxidation of Maleic Acid by the Peroxodisulphate Ion. With 3 Fig. and 5 Tab. (Received 6. 11. 86) 442

Buchbesprechung 448

Von der Schriftleitung angenommene Arbeiten (Fortsetzung von 2. Umschlagseite)

K. Gustav und M. Storch: Potentialparameter-Optimierung im Rahmen des semi-empirischen Warshel-Karplus-Verfahrens: Bestimmung der Potentialparameter für n-konjugierte organische Moleküle mit Heteroatomen. Mit 1 Abb. und 4 Tab. (Eing. 4. 7. 88).

E. Kemnitz, D. Hass, W. Metzgen, A. Kohne, M. Noack und J. Jänchen: Über die Adsorption von Fluorchlormethanen an festen Metallfluoriden. Mit 3 Abb. und 3 Tab. (Eing. 31. 5. 88, rev. Fass. 6. 7. 88).

P. Martínez, J. Zuluaga und A. F. Rodriguez: Oxidation mechanisms of L-ascorbic acid by hexacyanoferrate(III) in strongly acidic media. Mit 1 Abb. und 3 Tab. (Eing. 7. 7. 88).

W. Pilz: Raman spectroscopy of zeolites. Mit 3 Abb. (Eing. 8. 7. 88).

J. Bosholm, H. Gläsel und J. Schmid: Verteilung von Iodverbindungen im System Wasser/Dampf. Mit 4 Abb. und 1 Tab. (Eing. 11. 7. 88).

R. Geike, J. Richter, I. Wetzold und R. Linden: Solubilities of hydrogen and other gases in coal liquida. Mit 7 Abb. und 4 Tab. (Eing. 24. 12. 87; rev. Fass. 11. 7. 88).

S. P. Banerjee: A study of eriochrome black T and Calcium(II) interaction with molecular sieve hydrophilite support. Mit 3 Abb. und 2 Tab. (Eing. 25. 7. 88).

J. Schmelzer und F. Schweitzer: Thermodynamic limitations for homogeneous nucleation in pores. Mit 5 Abb. und 1 Tab. (Eing. 19. 8. 88).

M. Remko: Ab initio study of the interaction of carbamic acid with water. Mit 1 Abb. und 3 Tab. (Eing. 24. 8. 88).

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · **270** (1989) 2 · S. 225–448

34130